



Universidade de Aveiro
Ano 2015

Departamento de Química

Sandrina Eloísa
Guerra Clemente

IMPACTO DO PROCESSO DE LAVAÇÃO
NA QUALIDADE DAS ROLHAS NATURAIS



Sandrina Eloísa
Guerra Clemente

IMPACTO DO PROCESSO DE LAVAÇÃO NA QUALIDADE DAS ROLHAS NATURAIS

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia Industrial e Ambiental, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil, Diretor do Departamento da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A..

o júri

presidente

Prof. Doutor José António Teixeira Lopes da Silva
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina Oliveira Rodrigues Pinto
investigadora auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto

Engenheiro Paulo Fernando da Silva Gil
diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

agradecimentos

Ao meu orientador na empresa Amorim e Irmãos, S.A, o Engenheiro Paulo Gil, pelo apoio, disponibilidade, conhecimentos transmitidos e bom ambiente de trabalho ao longo de todo o estágio.

Ao meu orientador da Universidade de Aveiro, o Professor Doutor Armando Silvestre, pela orientação e partilha de conhecimento ao longo do trabalho.

À Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade concedida com este estágio curricular.

À Mestre Celeste Azevedo por toda a disponibilidade e apoio prestado na realização das análises FTIR-ATR na Universidade de Aveiro.

À Mestre Marta Ferro por toda a ajuda na realização das análises de SEM na Universidade de Aveiro.

À equipa do laboratório de rolhas naturais, e à equipa do sector da lavagem, da Amorim & Irmãos, S.A. pela disponibilidade e simpatia.

À Catarina Pedra por toda a ajuda, amizade e transmissão de conhecimentos.

Ao Néelson Lopes pela ajuda, companhia e boa disposição.

À Marta Carvalho e ao Paulo Santos pela disponibilidade e partilha de conhecimentos.

À minha família e amigos pelo incentivo e por acreditarem sempre nas minhas capacidades.

Ao Daniel por estar sempre presente e por todo o apoio ao longo deste percurso.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, compreensão e por acreditarem sempre em mim. Agradeço toda a dedicação e paciência ao longo destes anos, sem eles nada na minha vida seria possível. Muito obrigada!

palavras-chave

Cortiça, *Quercus suber* L., Rolhas naturais, Lavação, Tratamento de superfície, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

resumo

O presente trabalho desenvolvido na Amorim & Irmãos, S.A., teve como objetivo principal o estudo do impacto das alterações do processo de lavagem na qualidade das rolhas naturais. A lavagem destina-se a assegurar a limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas de cortiça, contribuindo para uma melhoria do seu aspeto visual e ausência de microrganismos. Foram recolhidas duas amostras, uma antes, L1, e outra L2, depois, de alterações introduzidas ao processo, como ajustes aos programas da lavagem, que foram analisadas em diferentes etapas: na sua forma natural, após a lavagem, e como produto final.

De forma a avaliar o efeito das alterações ao processo sobre a qualidade das rolhas foram aplicados os métodos de controlo realizados na Amorim & Irmãos, S.A. e, para melhor caracterizar os produtos e o seu comportamento nas rolhas de cortiça, métodos de controlo complementar, como a análise da brancura, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

Pode concluir-se que o impacto das alterações feitas ao processo foi positivo, traduzindo-se numa melhoria da performance das rolhas pertencentes à amostra L2, quando comparada com L1, refletida em alguns dos resultados dos métodos de controlo realizados, como o aspeto visual e uniformidade da superfície das rolhas ao longo do processo de marcação. As análises de FTIR-ATR e SEM revelaram-se inconclusivas na comparação entre L1 e L2, apesar de demonstrarem que a estrutura da cortiça é preservada após a lavagem e o tratamento de superfície.

keywords

Cork, *Quercus suber* L., Stoppers, Washing, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), Scanning Electron Microscopy (SEM)

abstract

The present work developed in Amorim & Irmãos, S.A., aims the study of the impact of industrial washing process modifications in the quality of natural cork stoppers. Washing is intended to ensure cork stoppers cleaning, disinfection and bleaching, contributing to an improvement of their visual aspect and an absence of microorganisms. Two samples were collected, one before, L1, and L2, after process modifications, and were analyzed at different stages: natural, after washing and as a final product.

Assays methods accomplished in Amorim & Irmãos, S.A, were applied to better characterize the products and their behavior in cork stoppers. Complementary analysis methods were also performed, namely whiteness analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

It can be concluded that the process modifications had a positive impact, translated into a performance improvement of L2 sample compared to L1. That improvement was proved with some of analysis results, such as visual analysis and the stoppers superficial uniformity during branding process. FTIR-ATR and SEM analyses were inconclusive when samples L1 and L2 were compared. However, they demonstrated that the cork structure was preserved after washing and surface treatment, for both samples.

Índice

Lista de figuras	III
Lista de tabelas	VI
Abreviaturas.....	VII
1. Introdução	1
1.1 A empresa Amorim & Irmãos, S.A.....	1
1.2 Tipos de rolhas de cortiça.....	3
1.3 A Cortiça	4
1.3.1 Estrutura celular da cortiça	6
1.3.2 Composição química da cortiça	8
1.3.3 Propriedades da cortiça e diferentes aplicações	17
1.4 Processo de produção de rolhas de cortiça	19
2. Processo de Lavação de rolhas naturais.....	23
2.1 Processo de branqueamento	23
2.2 Processo de revestimento	25
3. Processo de tratamento de superfície.....	27
4. Plano de trabalho	29
5. Objetivos do trabalho.....	33
6. Materiais e métodos	34
6.1 Amostras.....	34
6.1 Metodologias e Equipamentos	35
6.1.1 Métodos de controlo usados na Amorim & Irmãos, S.A.....	35
6.1.2 Métodos de controlo complementar.....	40

7. Análise e discussão dos resultados	43
7.1 Análises de controlo na Amorim & Irmãos, S.A.	43
7.1.1 Ensaio físico-mecânicos	43
7.1.2 Ensaio Químico.....	49
7.1.3 Análise sensorial	51
7.1.4 Análise Visual	53
7.2 Métodos de controlo complementar	55
7.2.1 Análise da brancura das rolhas	55
7.2.2 Caracterização das rolhas de cortiça através de FTIR-ATR.....	57
7.2.3 Análise por Espectroscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	65
7.3 Resumo dos resultados	68
8. Conclusões	70
9. Bibliografia	71

Lista de figuras

Figura 1.1 - Estrutura da empresa Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A (3).....	2
Figura 1.2 - Diferentes tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos, S.A. (2).....	4
Figura 1.3 - Esquema da formação das camadas de cortiça (adaptado de (10,11)).	6
Figura 1.4 - Representação da estrutura celular da cortiça observada ao microcópio ótico por Robert Hooke em 1665 (adaptado de (15)).	7
Figura 1.5 - a) Estrutura celular da cortiça (imagem de SEM) (adaptado de (16)); b) Representação da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (5).	7
Figura 1.6 - a) Parte externa do tronco de um sobreiro (secção transversal); b) Ultraestrutura da parede celular da cortiça (adaptado de (16)).	9
Figura 1.7 - Representação estrutural dos principais monómeros da suberina da cortiça (adaptado de (29,37)).	12
Figura 1.8 - Modelo proposto para a fração oligomérica da suberina da cortiça de <i>Quercus suber</i> L. (41).	13
Figura 1.9 - Percursos da lenhina: a) álcool <i>p</i> -cumarílico; b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico (adaptado de (4)).	14
Figura 1.10 - Estrutura da celulose (adaptado de (46)).	14
Figura 1.11 - Triterpenos mais abundantes na cortiça natural (adaptado de (47)).	15
Figura 1.12 - Principais compostos fenólicos identificados na cortiça (adaptado de (51)).	16
Figura 1.13 - Esquema simplificado do processo de produção de rolhas naturais na Amorim & Irmãos S.A.	19
Figura 4.1 - Representação esquemática do resumo do processo a que as rolhas de cortiça natural são submetidas.	30
Figura 4.2 - Diagrama resumo dos métodos de análise utilizados no estudo do impacto da lavagem na qualidade das rolhas naturais.....	31
Figura 6.1 - Equipamento <i>Aqua-boy</i> ® utilizado para a medição do teor de humidade... 36	
Figura 6.2 - Tabuleiro com ensaios de progressão capilar a decorrer.	36
Figura 6.3 - Equipamentos utilizados nos ensaios de Forças de Extração. A – rolhadora <i>Epsilon R/S</i> , da <i>Bertolaso</i> ; B – prensa semiautomática, <i>Extralab</i> da <i>Egitron</i>	38

Figura 6.4 - Equipamento utilizado para medir o teor de peróxidos.	39
Figura 6.5 – Espectrofotómetro <i>Konica Minolta CM-2300d</i>	41
Figura 6.6 - FTIR-ATR.	42
Figura 6.7 - SEM.	42
Figura 7.1 - Resultados dos testes de progressão capilar, para os diferentes pontos de amostragem, das amostras L1 e L2.	44
Figura 7.2 - Aspeto visual das rolhas depois de retiradas da garrafa, para as amostras L1.3 e L2.3.	46
Figura 7.3 - Imagens das amostras L1.3 e L2.3 depois do teste de absorção em garrafa.	47
Figura 7.4 - Resultado das Forças de Extração para as condições definidas.	48
Figura 7.5 - Aspeto visual da maceração das rolhas em solução aquosa para as amostras L1 e L2, sem lavar, depois de lavadas e como produto final.	50
Figura 7.6 - Aspeto visual das macerações usadas na análise sensorial da fase II da lavação, amostra L1.2 _{II} e amostra L2.2 _{II}	52
Figura 7.7 - Primeira (200) e última (5000) recolha durante o processo de marcação, amostra L1 e L2.	53
Figura 7.8 - Aspeto visual das amostras L1.3 e L2.3, depois do tratamento de superfície.	54
Figura 7.9 - Comparação visual das brancuras entre as fases I e II da lavação, das amostras L1 e L2.	56
Figura 7.10 - Espetro médio de FTIR-ATR da análise das rolhas de cortiça natural pertencentes às amostras L1.1 e L2.1.	58
Figura 7.11 - Comparação dos espectros FTIR-ATR do produto de revestimento usado na lavação 1 (L1) e do utilizado na lavação 2 (L2).	59
Figura 7.12 - a) Espetro FTIR-ATR do óleo de silicone usado no tratamento de superfície das amostras L1 e L2; b) Espetro FTIR-ATR da emulsão de parafina usado no tratamento de superfície das amostras L1 e L2.	60
Figura 7.13 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas de cortiça natural (L1.1), da fase II (L1.2 _{II}) da lavação como produto final (L1.3), pertencentes à amostra L1.	61
Figura 7.14 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas de cortiça natural (L2.1), da fase II (L2.2 _{II}) da lavação como produto final (L2.3), pertencentes à	

amostra L2.	62
Figura 7.15 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas lavadas (fase II) provenientes das amostras L1.2 _{II} e L2.2 _{II}	64
Figura 7.16 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas após tratamento de superfície (produto final) provenientes das amostras L1.3 e L2.3.	64
Figura 7.17 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça natural L1.1 e L2.1. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.	65
Figura 7.18 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça da fase I (L2.2 _I) e da fase II da lavagem (L2.2 _{II}) e do produto final (L2.3), amostra L1. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.	66
Figura 7.19 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça da fase I (L2.2 _I) e da fase II da lavagem (L2.2 _{II}) e do produto final (L2.3), amostra L2. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.	67

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Abundância relativa dos monómeros alifáticos mais comuns na suberina de <i>Quercus suber</i> (adaptado de (30)).....	10
Tabela 6.1 - Identificação das amostras analisadas ao longo do trabalho.	34
Tabela 6.2 - Resumo dos testes de controlo realizados na A&I.	35
Tabela 6.3 - Resumo dos testes de controlo complementar.	40
Tabela 7.1 - Valores de humidade obtidos para cada amostra.	43
Tabela 7.2 - Percentagens médias da absorção obtida para cada amostra.....	45
Tabela 7.3 - Valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão das FE das amostras L1.3 e L2.3 , nas 3 condições definidas.	48
Tabela 7.4 - Resultados dos ensaios de migração de cor de cada amostra (absorvância das soluções).	50
Tabela 7.5 - Resultados da medição da brancura para cada amostra.	55
Tabela 7.6 - Resumo e qualificação dos resultados obtidos em cada ensaio realizado, para as amostras L1 e L2.....	69

Abreviaturas

AD	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Amorim Distribuição
AI	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial de Lamas
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> – Refletância Total Atenuada
CK	Amorim & Irmão, S.A. – Unidade Industrial Champcork
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
DS	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial de Sousa
EQP	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Equipar
FE	Forças de Extração
FSC	<i>Forest Stewardship Council</i> – Conselho de Gestão Florestal
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
I&D	Amorim & Irmãos, S.A. – Departamento de Investigação & Desenvolvimento
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
IR	Infravermelho
PTK	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Portocork
ROSA	<i>Rate of Optimal Steam Application</i> – Taxa de Aplicação de Vapor Otimizada
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrónica de Varri-mento
TCA	2,4,6-tricloroanisol

UI	Unidade Industrial
VL	Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Vasconcelos & Lincke

1. INTRODUÇÃO

1.1 A empresa Amorim & Irmãos, S.A

A Amorim & Irmãos, S.A. com sede no concelho de Santa Maria da Feira, teve origem em 1870 e faz parte do Grupo Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A (Figura 1.1), a maior empresa de produtos de cortiça a nível mundial, e uma das mais dinâmicas e empreendedoras multinacionais portuguesas, com operações em mais de 100 países de todos os continentes (1). Do desenvolvimento e aplicação de novos processos tecnológicos, que têm como objetivo tornar a rolha de cortiça num vedante para bebidas alcoólicas (principalmente vinhos) cada vez melhor e mais duradouro, à manutenção e conservação das florestas de sobreiros em todo o mundo, a Corticeira Amorim, assume-se incontestavelmente como o líder mundial da indústria corticeira (2). Para além da produção de rolhas de cortiça, apresenta uma aposta em diversas áreas, como o caso dos produtos destinados à indústria aeronáutica e de construção (3).

A Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A. encontra-se organizada em cinco unidades de negócio: Matérias-primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados compósitos e Isolamentos (Figura 1.1) (3).

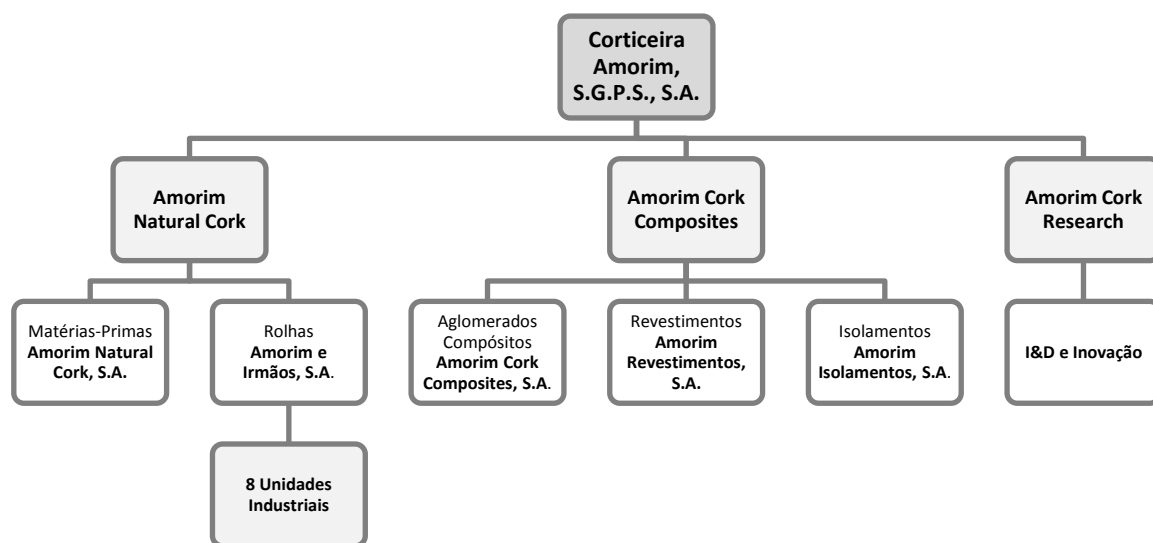


Figura 1.1 - Estrutura da empresa Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A (3).

A Amorim & Irmãos, S.A. é a maior produtora e fornecedora de rolhas de cortiça a nível mundial, registando uma produção anual de cerca de quatro mil milhões de unidades, o que lhe confere cerca de 33 % da quota do mercado global de cortiça. Deste modo, acreditando nas vantagens de uma relação direta com os principais produtores, foram criadas subsidiárias da Amorim & Irmãos nos principais países produtores de vinho, desde a Europa aos mercados da África do Sul, Austrália, América do Sul e Estados Unidos da América (3).

A Amorim & Irmãos encontra-se estruturada, neste momento, em 8 unidades industriais:

- Amorim & Irmãos – Lamas (AI): Produção de rolhas naturais, colmatadas e Acquamark[®];
- Amorim Distribuição (AD): Marcação, tratamento e expedição de rolhas naturais, colmatadas, aglomeradas, Acquamark[®], Neutrocork[®], Advantec[®] e Twin Top[®];
- Champcork (CK): Produção, marcação, tratamento e expedição de rolhas de champagne e aglomeradas;
- Top Series Unit: Produção e acabamento de rolhas capsuladas e especialidades;
- Vasconcelos & Lincke (VL): Escolha e lavagem de rolhas naturais e colmatadas;
- Portocork (PTK): Escolha, lavagem, marcação e tratamento de rolhas naturais;
- De Sousa (DS): Produção de rolhas aglomeradas Neutrocork[®];

- Equipar (EQP): Produção, marcação e tratamento de rolhas Twin Top[®], Advantec[®] e aglomeradas.

Todas as empresas da Unidade de Negócios de rolhas possuem certificações, nomeadamente de Segurança Alimentar, Qualidade, Ambiente, Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) e FSC (Conselho de Gestão Florestal) (2).

1.2 Tipos de rolhas de cortiça

Hoje em dia, a Amorim & Irmãos, S.A. produz diferentes tipos de rolhas, cujas características (calibre, classe, tonalidade e marca) podem ser adaptadas às necessidades de cada cliente. Na [Figura 1.2](#) estão representados os diferentes tipos de rolhas, bem como as suas principais características/vantagens e algumas das suas aplicações. Estas rolhas podem ser classificadas em naturais, extraídas diretamente das pranchas de cortiça natural, técnicas, que provêm na sua grande maioria do granulado de cortiça, e capsuladas, que são rolhas naturais ou técnicas com uma cápsula num dos topos.

• Rolhas Naturais



- **Rolhas Técnicas**

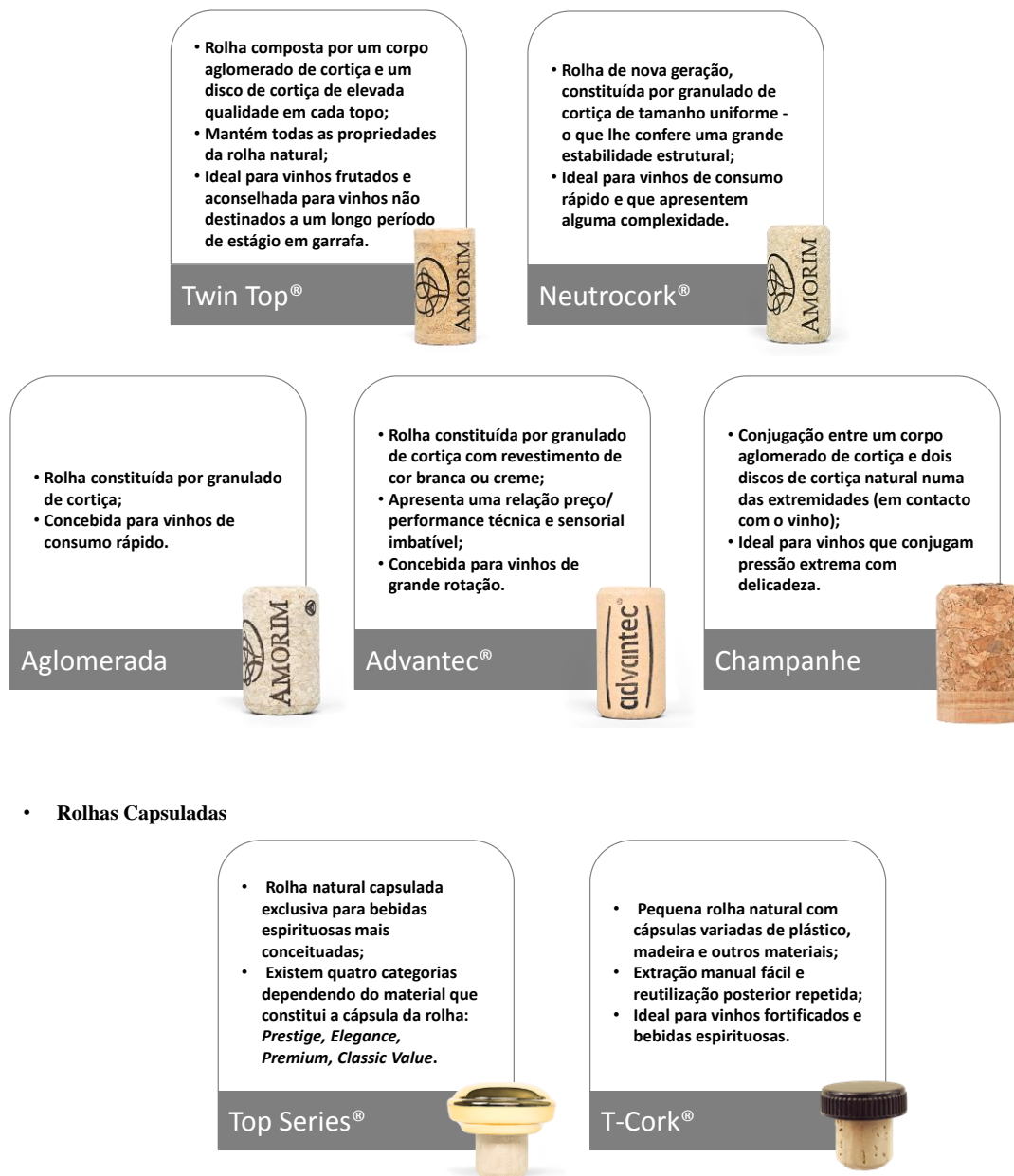


Figura 1.2 - Diferentes tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos, S.A. (2).

1.3 A Cortiça

A cortiça é um produto natural obtido da casca exterior de uma espécie de carvalho, o sobreiro, *Quercus suber* L. É uma espécie com uma distribuição natural restrita sobretudo

à parte ocidental da bacia do Mediterrâneo: Portugal, Espanha, sul de França, parte de Itália e norte de África (4,5).

A floresta de sobreiro ocupa em todo mundo, uma área de 2,3 milhões de hectares, sendo que Portugal produz cerca de 55% da cortiça mundial, o que corresponde a uma produção de mais de 157 mil toneladas por ano (5,6).

A cortiça tem vindo a despertar a curiosidade do Homem ao longo dos séculos pelo conhecimento das suas potencialidades e diferentes aplicações, sendo que o seu produto mais notável continuam a ser as rolhas para garrafas de bebidas alcoólicas e principalmente para o vinho. No entanto, muitas destas aplicações mantêm-se praticamente inalteradas até à atualidade, e muitas outras têm surgido a partir da ampla exploração e desenvolvimento de novos materiais provenientes da cortiça, como compósitos e isoladores de elevada performance (4).

A cortiça é um material natural, renovável e reciclável, sendo que a sua qualidade e espessura variam com as condições específicas de crescimento da árvore, podendo ser classificada em três tipos: virgem, segundeira e amadia (4). A cortiça virgem é a primeira cortiça produzida pelo tronco de um sobreiro, isto é, a cortiça que se pode obter no primeiro descortiçamento dos sobreiros com 25 anos de idade. No entanto, esta não é adequada para a produção de peças de cortiça natural como é o caso das rolhas, devido à sua dureza e estrutura irregular, deste modo é utilizada para produtos de valor acrescentado mais baixo (pavimentos, isolamentos, etc.). A cortiça segundeira é a segunda cortiça produzida pelo sobreiro, isto é, é a cortiça extraída 9 anos depois do primeiro descortiçamento. Esta possui problemas semelhantes à cortiça virgem, pelo que tem os mesmos destinos industriais. Por fim, a cortiça amadia, que é extraída nos descortiçamentos seguintes, de 9 em 9 anos, é a única que possui uniformidade e características físico-mecânicas (após cozedura) adequadas ao fabrico de produtos de cortiça natural, como é o caso das rolhas. Com este tipo de cortiça são obtidos os produtos com mais valor na indústria corticeira (7,8).

Na Figura 1.3 é possível observar-se uma representação esquemática da formação das camadas de cortiça. Quando a cortiça é extraída do sobreiro fica exposta a parte exterior do entrecasco, que é “empurrada” pelas camadas sucessivas de novas células que se vão formando no interior, originando a “raspa”. Esta, por sua vez é o constituinte principal da parte externa da cortiça, que seca, contrai e endurece, adquirindo fendas consoante o seu crescimento. A última camada de crescimento anual designa-se por “barriga”, sendo esta a

parte interna do tecido suberoso (9).

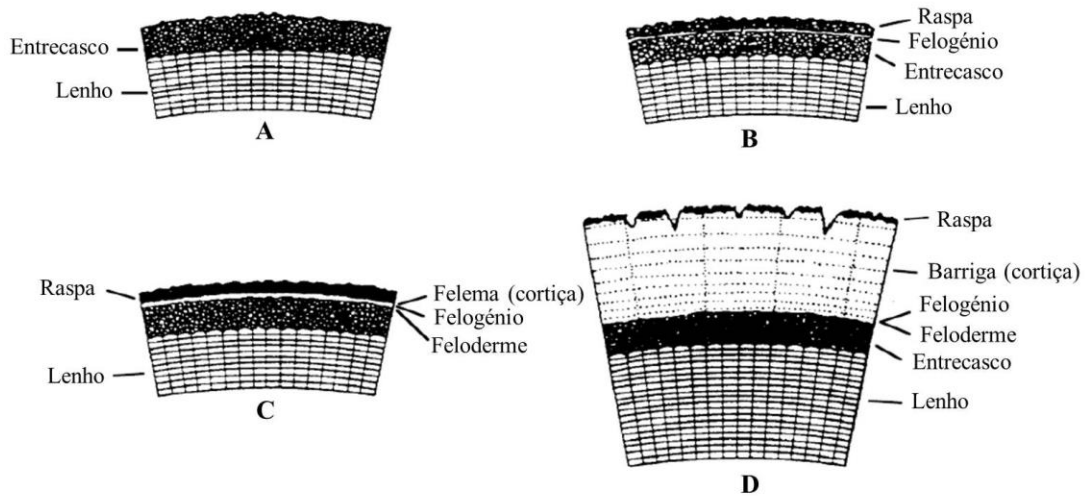


Figura 1.3 - Esquema da formação das camadas de cortiça (adaptado de (10,11)).

A capacidade de regeneração da cortiça está associada ao felogénio, que é um tecido meristemático com capacidade de divisão celular. Este produz células de cortiça (felema) para o exterior e células de feloderme, em menor quantidade, para o interior. Esta característica de regeneração celular não é exclusiva do sobreiro, mas só ele é capaz de criar uma espessura considerável de casca (cortiça) (12).

São características como a espessura das placas e porosidade da cortiça os principais indicadores de qualidade na produção de rolhas, e na determinação do seu potencial enquanto produto final (4,10).

1.3.1 Estrutura celular da cortiça

A estrutura celular da cortiça tem sido estudada por diversos autores (13–15) e é bastante conhecida. Robert Hooke (15) foi o primeiro a observar e desenhar a sua estrutura celular ao microscópio ótico ([Figura 1.4](#)).

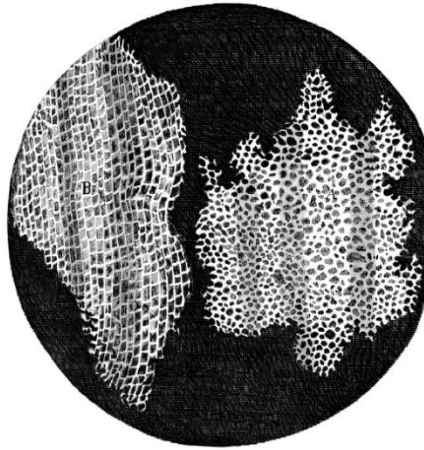


Figura 1.4 - Representação da estrutura celular da cortiça observada ao microscópio ótico por Robert Hooke em 1665 (adaptado de (15)).

Ao nível microscópico a cortiça é um tecido celular homogêneo constituído por células prismáticas de paredes finas suberificadas, ocas e fechadas, dispostas de modo compacto e regular, contendo ar no seu interior (13). Na **Figura 1.5 a)** está representada uma secção transversal da cortiça, cujas células se encontram orientadas em direção radial (DR) (16).

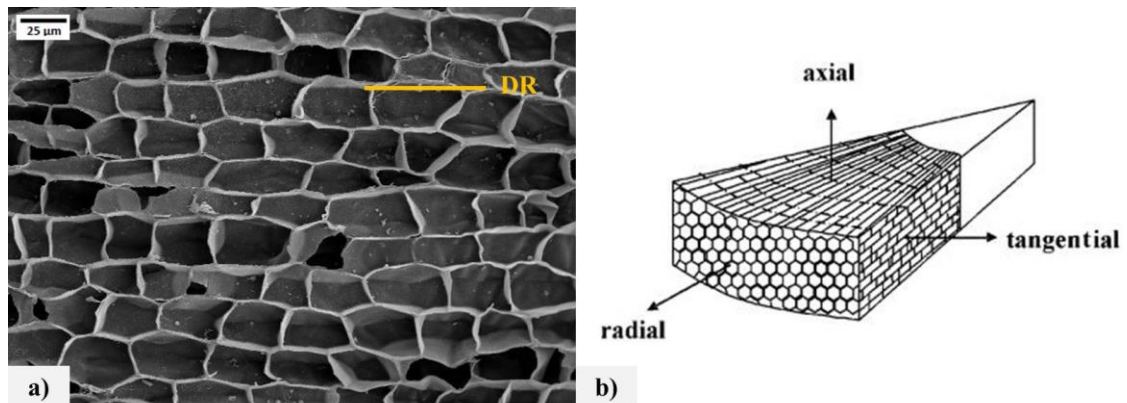


Figura 1.5 - a) Estrutura celular da cortiça (imagem de SEM) (adaptado de (16)); b) Representação da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (5).

As células da cortiça estão empacotadas em camadas na direção radial do tronco da árvore (**Figura 1.5 b)**). A cortiça possui também canais lenticulares orientados segundo a direção radial e cujos diâmetros são variáveis (5).

1.3.2 Composição química da cortiça

Foi no século XVIII que a composição química da cortiça foi estudada pela primeira vez por Brugnatelli (4). Vinte anos mais tarde, Chevreul foi o primeiro a afirmar que a suberina é o principal constituinte da cortiça, responsável pela especificidade das suas propriedades (4,17). É possível então constatar que de uma forma geral, os constituintes químicos da cortiça se encontram bem documentados (9,17–26), no entanto a sua abundância relativa é bastante variável, uma vez que é influenciada por diversos fatores, tais como a origem geográfica, condições do clima e do solo, qualidade da árvore e ainda depende das diferentes zonas do sobreiro, das quais a cortiça é retirada (19,23).

A constituição química da parede celular da cortiça pode ser dividida em componentes estruturais e em componentes não estruturais. A suberina, lenhina e os polissacarídeos são os componentes estruturais, que conferem às células a sua forma e grande parte das suas propriedades químicas e físicas; os componentes não estruturais designam-se por extratáveis e componentes inorgânicos (12).

A parede celular da cortiça encontra-se organizada em cinco camadas (Figura 1.6 b): uma camada média constituída por celulose fortemente lenhificada (PP), que confere rigidez, duas camadas interiores bastante mais espessas constituídas fundamentalmente por suberina (PS), que são responsáveis pela impermeabilidade da cortiça, e duas camadas de natureza celulósica com extratáveis na sua constituição, que cobrem as cavidades celulares (PT) (4,5,23).

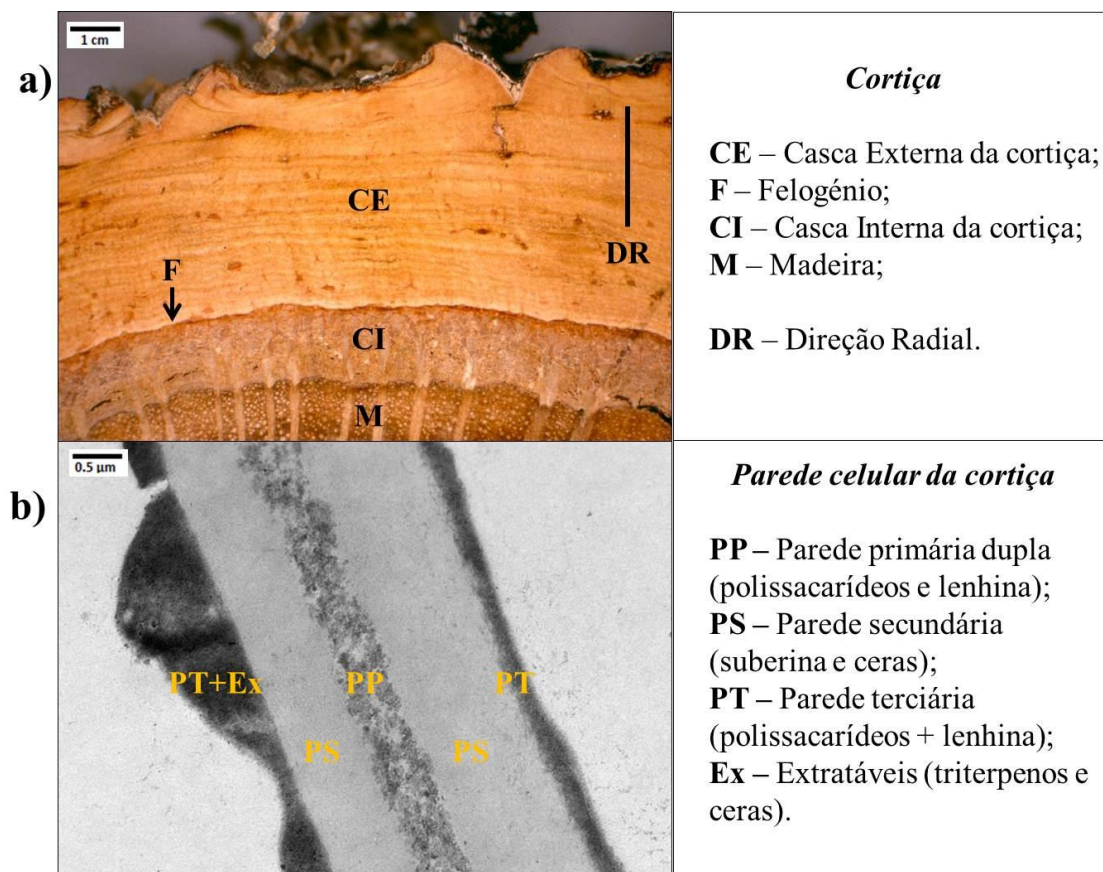


Figura 1.6 - a) Parte externa do tronco de um sobreiro (secção transversal); b) Ultraestrutura da parede celular da cortiça (adaptado de (16)).

As proporções aproximadas dos compostos estruturais da cortiça variam de autor para autor (4,9,23,24). A suberina é o componente maioritário, que representa cerca de 45% da constituição total da cortiça, a lenhina 27%, polissacarídeos 12%, extratáveis 9% e componentes inorgânicos 4%.

Suberina

A cortiça constitui uma barreira protetora entre o tronco do sobreiro e o ambiente exterior, e desta forma, acredita-se que esta contribui para a diminuição da perda de água, nutrientes e gases, impedindo a contaminação por microrganismos e funcionando também como um filtro para a radiação solar prejudicial. Tudo isto é possível devido à presença de suberina, o componente principal da parede celular da cortiça (27,28).

A constituição monomérica da suberina encontra-se relativamente bem estudada (4,29–31), mas é bastante variável, visto depender da técnica de despolimerização aplicada e das metodologias analíticas utilizadas (24,30,32–34), bem como da fonte natural de sube-

rina, uma vez que a abundância relativa dos seus grupos funcionais difere de espécie para espécie (4).

A suberina é uma estrutura complexa do tipo poliéster, cujos principais monómeros para além do glicerol são ácidos gordos α,ω – bifuncionais de cadeia longa, nomeadamente ω – hidroxiácidos e α,ω -diácidos, estes são lineares e o comprimento das suas cadeias varia tipicamente entre 16 e 24 carbonos. Os monómeros C16 e C22 possuem cadeias alquilo saturadas, enquanto que a maioria dos monómeros C18 são ω – hidroxiácidos e α,ω -diácidos, podendo ser insaturados ou apresentar grupos funcionais no meio da cadeia, como grupos epóxido ou grupos *vic*-diol (35–38).

Na Tabela 1.1, encontra-se representada a distribuição de alguns dos monómeros mais comuns e abundantes detetados na suberina da cortiça de *Quercus suber*.

Tabela 1.1 - Abundância relativa dos monómeros alifáticos mais comuns na suberina de *Quercus suber* (adaptado de (29)).

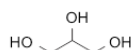
Composto	(%)
Álcoois alifáticos	0,4-4,7
Ácidos gordos	2,5-14,9
9,10-epoxi-C(18:0)	0-2,2
di-OH-C(20:0)	0-10,1
C(22:0)	0-2,5
ω – hidroxiácidos	36,0-61,7
C(18:1)	0-18,2
9,10-di(OH)-C(18:0)	0-12,7
C(22:0)	0-28,6
C(24:0)	0-4,6
α,ω – diácidos	6,1-53,3
9,10-epoxi-C(18:0)	0-37,8
9,10-di(OH)-C(18:0)	0-7,7
9,10-(OH,OMe)-C(18:0)	0-20
C(22:0)	0-7,1
Compostos aromáticos	0,1-7,9
Ácido ferúlico	0,1-7,9

Pela análise da Tabela 1.1, verifica-se que, de um modo geral, as famílias de compostos mais abundantes na constituição da suberina da cortiça são os ω – hidroxiácidos (36,0-61,7%), seguidos dos α,ω – diácidos (6,1-53,3%) e de pequenas quantidades de ácidos gordos (2,5-14,9%), compostos aromáticos (0,1-7,9%) e também álcoois alifáticos (< 5%) (20,22,24,32,37–39).

É importante referir que o glicerol é um componente abundante da suberina presente na cortiça de *Quercus suber*, e pode representar até cerca de 14% da sua massa total (39,40).

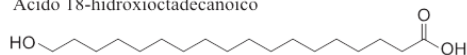
Na Figura 1.7 encontra-se ilustrada a representação estrutural dos principais monómeros da suberina da cortiça.

Glicerol

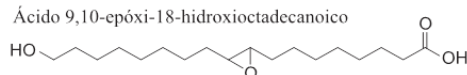


ω – hidroxiácidos

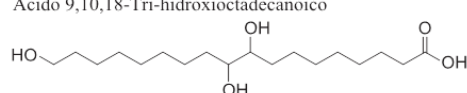
Ácido 18-hidroxi-octadecanoico



Ácido 9,10-epóxi-18-hidroxi-octadecanoico

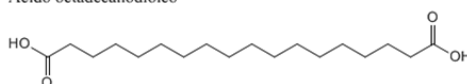


Ácido 9,10,18-Tri-hidroxi-octadecanoico

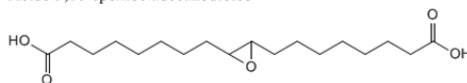


α,ω – diácidos

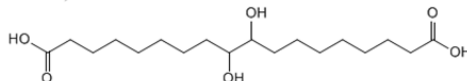
Ácido octadecanodióico



Ácido 9,10-epoxi-octadecanodióico

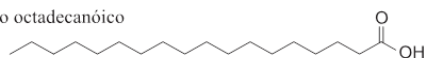


Ácido 9,10-di-hidroxi-octadecanodióico

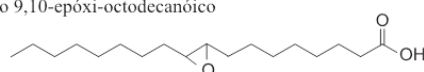


Ácidos Gordos

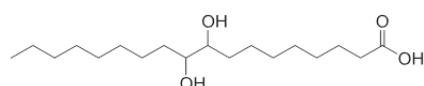
Ácido octadecanoico



Ácido 9,10-epóxi-octadecanoico

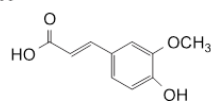


Ácido 9,10-di-hidroxi-octadecanoico



Compostos aromáticos

Ácido ferúlico



Álcoois alifáticos

Octadecanol



Figura 1.7 - Representação estrutural dos principais monómeros da suberina da cortiça (adaptado de (29,37)).

Ao longo das últimas décadas foram propostos vários modelos na tentativa de descrever a estrutura macromolecular da suberina, bem como a interação dos seus componentes macromoleculares nas paredes das células suberizadas (4,21,22,35,36).

Em 2007, Pereira (4) propôs um modelo que representa os resultados estruturais para a

suberina de *Quercus suber* L. (Figura 1.8). Com este modelo pretende-se ilustrar a fração oligomérica da suberina, tendo em atenção a abundância relativa dos diferentes monómeros. A grande maioria dos monómeros presentes na suberina tem funcionalidades a meio da cadeia, que podem promover ligações covalentes entre outros monómeros, ou até estabelecer a estrutura através de ligações por pontes de hidrogénio (4,37). A presença do glicerol é particularmente importante, uma vez que ele é representado como a ligação chave entre os diferentes componentes, sendo responsável pela formação da estrutura tridimensional da suberina (4,21,37,41)

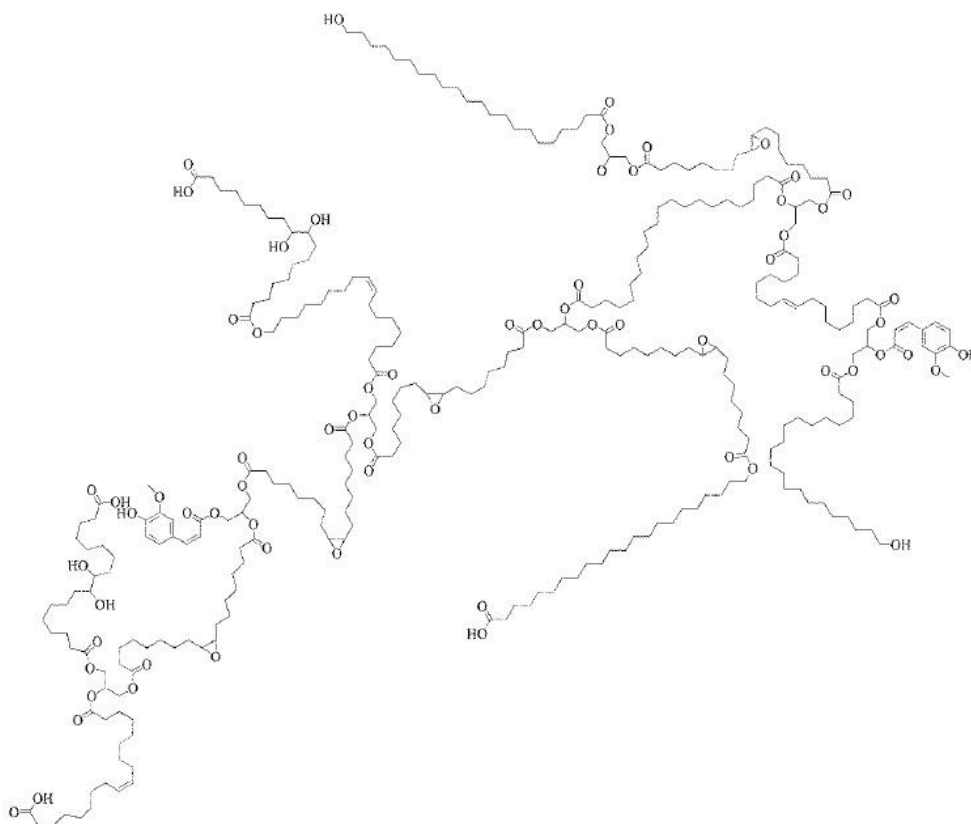


Figura 1.8 - Modelo proposto para a fração oligomérica da suberina da cortiça de *Quercus suber* L. (41).

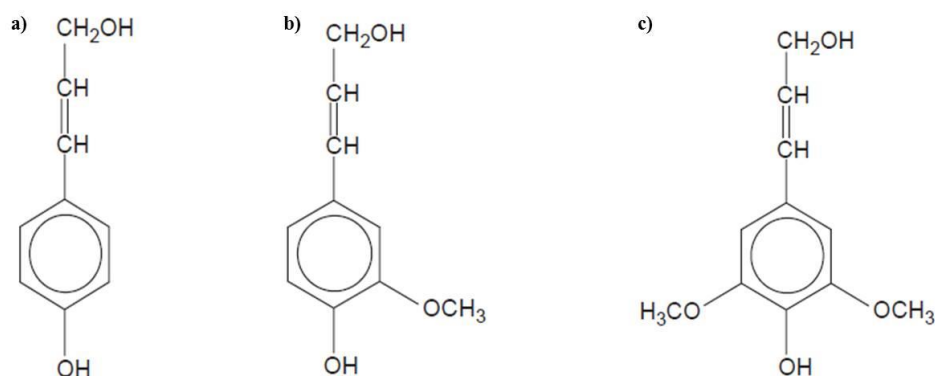
No entanto, continua a ser difícil definir corretamente a estrutura macromolecular da suberina, bem como a natureza das suas ligações com os outros componentes da parede celular da cortiça (37,42).

Lenhina

A lenhina é um polímero aromático irregular e insolúvel, com uma estrutura rígida e ligações covalentes fortes. A sua estrutura é formada por unidades de álcoois derivados do

fenilpropano, nomeadamente, *p*-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e siringilo (S) (43). Os precursores destas unidades são respetivamente os álcoois aromáticos *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, representados na [Figura 1.9](#). As proporções destes monómeros da lenhina dependem das espécies vegetais em causa (12).

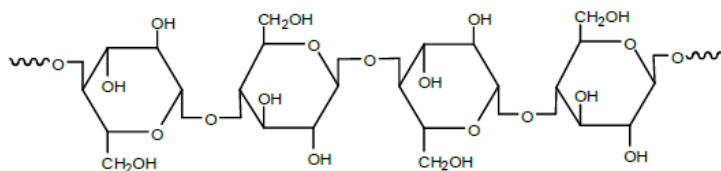
A lenhina confere rigidez e tem como função principal o suporte para os componentes estruturais da parede celular da cortiça (9).



[Figura 1.9](#) - Precursores da lenhina: a) álcool *p*-cumarílico; b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico (adaptado de (4)).

Polissacarídeos (celulose e hemicelulose)

A celulose ([Figura 1.10](#)) é um homopolímero de estrutura linear, composto por unidades de β -D-glucose, ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1,4). A estrutura linear da celulose possibilita a formação de ambas as ligações por pontes de hidrogénio, intra e intermoleculares, o que faz com que este polímero se encontre normalmente organizado sob a forma de estruturas microcristalinas (44,45).



[Figura 1.10](#) - Estrutura da celulose (adaptado de (46)).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos que diferem da celulose na constituição monomérica, no menor grau de polimerização e por possuírem uma estrutura ramificada

(4). São compostos frequentemente acetilados e são considerados irregulares uma vez que podem ser constituídos por diferentes monómeros, como D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, D-ácido glucorónico e ácido 4-*O*-metil-*D*-glucorónico (44).

Atualmente existem poucos estudos acerca dos polissacarídeos presentes na cortiça, desconhecendo-se detalhes como por exemplo, o seu grau de polimerização, cristalinidade e a orientação das suas cadeias. No entanto, sabe-se que estes são um dos componentes responsáveis pela estrutura de suporte da parede celular da cortiça (4).

Extratáveis

Os extratáveis são compostos orgânicos não estruturais que fazem parte da parede celular da cortiça. Estes podem incluir diversas famílias de compostos como os *n*-alcanos, *n*-alcanóis, ceras, triterpenos, ácidos gordos, esteróis, gliceróis, fenóis e polifenóis (4,12).

Usualmente os extratáveis são classificados em dois grupos:

- Fração lipofílica, que corresponde a cerca de um terço do total dos extratáveis da cortiça, cujos componentes principais, que representam cerca de metade desta fração, são triterpenos, nomeadamente cerina, betulina, friedelina e ácido betulínico, (Figura 1.11) (12,47).

A composição de triterpenos na fração lipofílica dos extratáveis da cortiça pode variar, quando se compara, por exemplo, a cortiça natural e subprodutos de cortiça resultantes de processamento industrial (47), no entanto, a friedelina é, normalmente, o triterpeno mais abundante (47,48). Nesta fração estão ainda presentes *n*-alcanos, ácidos, diácidos, hidroxiácidos alifáticos e esteróis (12,47).

Os compostos alifáticos contribuem para as características de impermeabilização da cortiça (9).

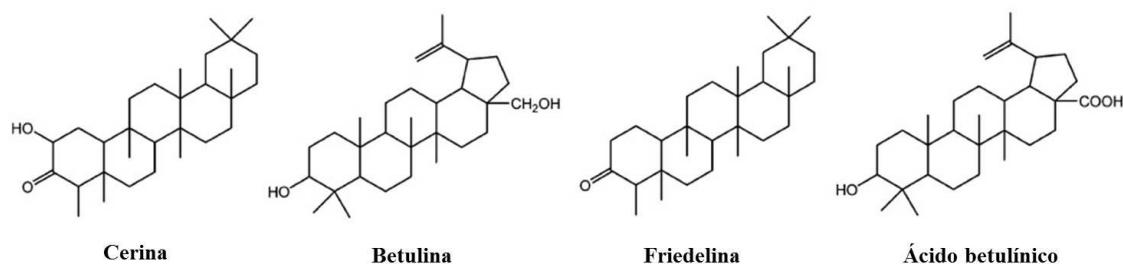


Figura 1.11 - Triterpenos mais abundantes na cortiça natural (adaptado de (47)).

- Compostos fenólicos, que representam apenas 6-9% da massa da cortiça. Esta fração de extratáveis inclui compostos fenólicos simples, como fenóis, derivados do ácido cinâmico e do ácido benzóico, e polifenóis, conhecidos como taninos (4,12). Os compostos fenólicos da cortiça de *Quercus suber* têm sido bastante estudados nos últimos anos (49–51). O ácido elágico, seguido do ácido gálico e do ácido protocatecuico (Figura 1.12) têm sido considerados os compostos fenólicos mais abundantes na cortiça de *Quercus suber*. Entre estes compostos identificados, encontram-se alguns recentemente mencionados como constituintes da cortiça, nomeadamente, o ácido salicílico, o erioditíol, a naringenina, o ácido quínico e o ácido hidroxifenil-lático (Figura 1.12) (51).

Os compostos fenólicos parecem desempenhar funções protetoras contra os ataques de microrganismos (9).

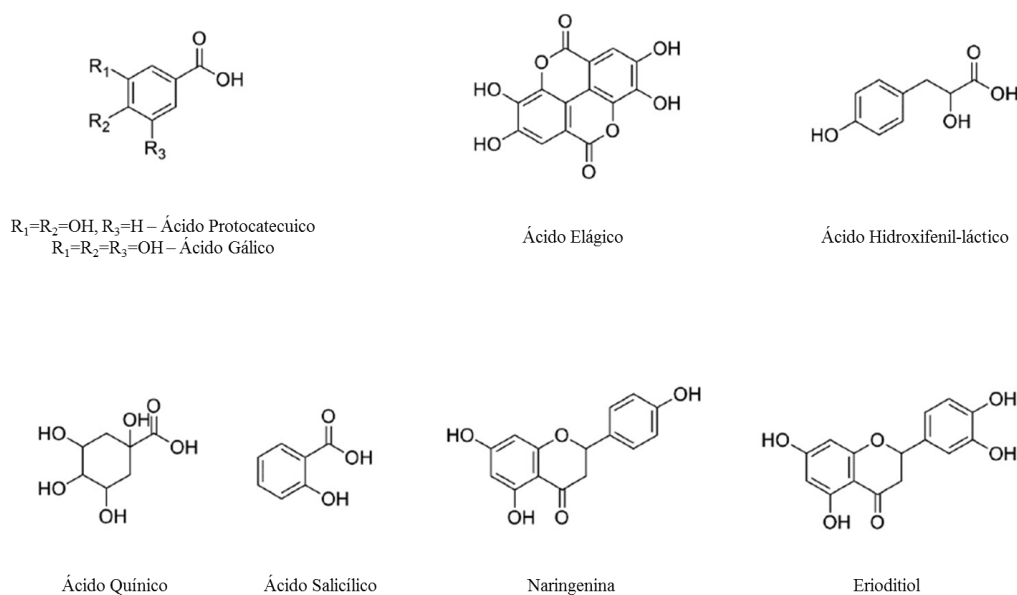


Figura 1.12 - Principais compostos fenólicos identificados na cortiça (adaptado de (51)).

Outros componentes

Para além dos componentes já mencionados, a cortiça possui ainda na sua constituição componentes inorgânicos em pequenas proporções, nomeadamente, catiões cálcio, magnésio, potássio, sódio e fósforo (12).

1.3.3 Propriedades da cortiça e diferentes aplicações

A estrutura celular e a composição química da cortiça são a base de todas as suas características únicas como matéria-prima, seguidamente são descritas algumas das mais relevantes (23):

- Baixa densidade, uma vez que mais de 50% do seu volume é ar (onde cada centímetro cúbico contém entre 30 a 42 milhões de células), o que lhe confere outra característica bastante conhecida, a flutuabilidade (11). A densidade da cortiça varia usualmente entre 120-140 kg/m³ dependendo da região e da qualidade do sobreiro, do processo de cozedura e do grau de humidade presente (52).
- Elasticidade, compressibilidade e impermeabilidade, são as propriedades principais que justificam a sua aplicação na indústria rolheira. O baixo teor de lenhina na constituição da cortiça possibilita a flexibilidade das membranas celulares, permitindo a compressão das rolhas (53), bem como a capacidade de recuperar o volume inicial quando se deixa de exercer pressão, que se deve em grande parte à elasticidade que a suberina apresenta e à grande flexibilidade das membranas celulares. A presença da suberina torna a cortiça num material pouco permeável a líquidos e gases (11).
- Propriedades de isolamento, em termos acústicos, térmicos e vibráticos, relacionadas com o facto do ar se encontrar encerrado em minúsculos compartimentos vedados, isolados por um material de baixa densidade e não higroscópico (54).

Para além de todas estas características, a cortiça diferencia-se como matéria-prima uma vez que é inodora, conserva as suas propriedades por tempo indefinido (pode ser considerada inalterável e imputrescível) e é um retardador de combustão (54).

A combinação das diferentes propriedades da cortiça faz com que esta matéria-prima possua diversas aplicações.

Os produtos provenientes da cortiça podem ser divididos em dois grupos: produtos naturais, como as rolhas naturais e os discos de cortiça, e produtos aglomerados, dos quais fazem parte os aglomerados brancos, aglomerados negros e uma combinação destes dois, designada por *rubbercork* (55).

Como anteriormente mencionado, a principal aplicação da cortiça é a produção de rolhas para a vedação de garrafas. A rolha de cortiça é considerada o melhor vedante para

vinhos, uma vez que esta mantém as suas qualidades, permitindo a sua maturação durante o tempo de estágio em garrafa (56). Os discos naturais são outro dos produtos de cortiça natural que são utilizados nos topos das rolhas técnicas, como as rolhas de champanhe e Twin Top® (57).

Os aglomerados são o segundo produto mais importante em termos económicos na indústria corticeira. Estes obtêm-se através do aproveitamento de desperdícios como o pó, de aparas, de rolhas ou outros objetos de cortiça que tenham defeitos. Os desperdícios são posteriormente misturados com cortiça, preferencialmente virgem, ou de baixa qualidade.

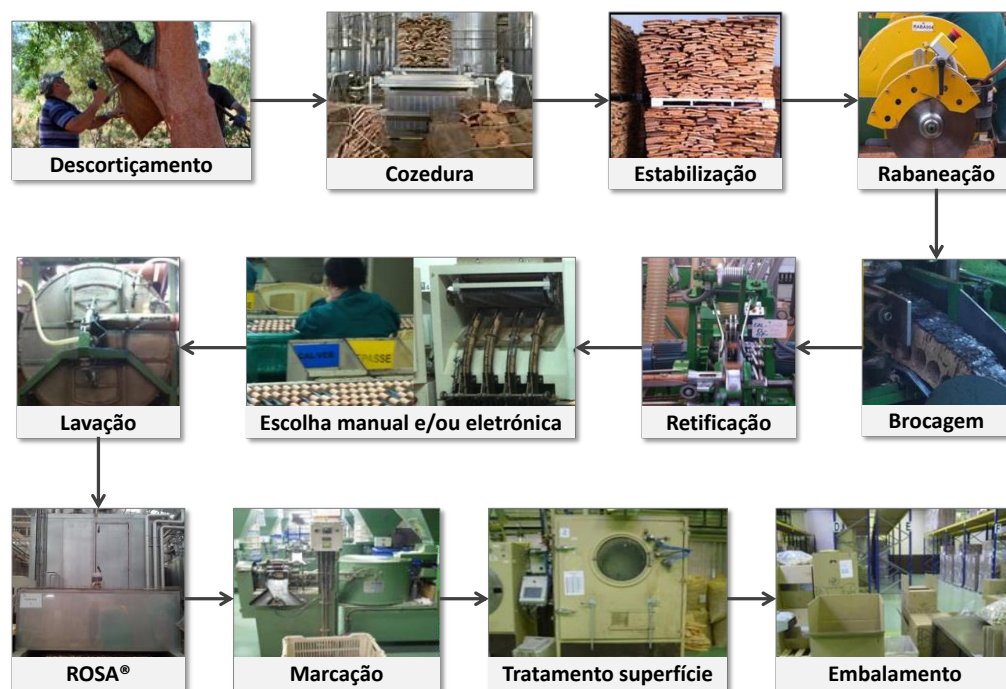
O aglomerado branco é produzido essencialmente a partir de cortiça virgem triturada num processo ao qual é necessário adicionar um aglutinante, isto é, um agente que una os grânulos de cortiça (55). Este tipo de aglomerado tem uma grande aplicabilidade, como a produção de rolhas técnicas, confeção de roupa e de acessórios (cintos, chapéus de chuva, malas, etc.), pavimentos, calçado, capacetes protetores, coletes salva-vidas, boias e carpetes. Para além disso, na área dos desporto, os aglomerados brancos são usados em diversos objetos, como por exemplo, em raquetes, tacos de golfe e vários tipos de bolas (hóquei, baseball) (5,57,58).

Relativamente aos aglomerados negros, a sua produção é realizada com recurso a desperdícios de cortiça triturados e submetidos a altas temperaturas, sem a adição de um agente (produto adesivo) que una os grânulos de cortiça, deste modo, a sua aglutinação deve-se então aos produtos, que por degradação térmica da cortiça se unem dando origem ao aglomerado (55,59,60). Este tipo de aglomerado tem várias aplicações, como isolador térmico, acústico e vibrático, e é muito utilizado na construção civil (57).

Por fim, o *rubbercork* é um tipo de aglomerado fabricado por uma tecnologia de produção diferente dos outros aglomerados (55), uma vez que o agente aglutinante utilizado é o látex. Este tipo de aglomerado possui diversas aplicações industriais, como isolante para os transformadores e comutadores elétricos e na indústria naval, automóvel, aérea e espacial (57).

1.4 Processo de produção de rolhas de cortiça

O processo de produção de rolhas naturais compreende várias etapas, iniciando-se no descortiçamento e finalizando no embalamento das rolhas para o cliente. A [Figura 1.13](#) esquematiza estas etapas, que serão explicadas de seguida.



[Figura 1.13](#) - Esquema simplificado do processo de produção de rolhas naturais na Amorim & Irmãos S.A..

Descortiçamento

O descortiçamento, que como o nome indica significa a extração da casca dos sobreiros, realiza-se entre meados de Maio ou princípios de Junho até ao final de Agosto, isto é, durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça. No entanto, são necessários 25 anos até que um tronco de sobreiro comece a produzir cortiça e ser rentável, uma vez que cada tronco tem que atingir um perímetro de 70 cm a uma altura de 1,5 metros do chão.

O primeiro descortiçamento designa-se por desbóia, do qual se obtém a cortiça virgem, com a qual é difícil trabalhar. Só no terceiro descortiçamento e nos seguintes é que se obtém a cortiça com as propriedades adequadas, para a produção de rolhas de qualidade. Assim, a partir desta etapa, é possível obter cortiça de boa qualidade, de 9 em 9 anos, durante cerca de 150 anos.

Para não maltratar a árvore, o descortiçamento do sobreiro só pode ser executado por especialistas, chamados descorticadores (8).

Período de repouso

Após o descortiçamento, onde a cortiça é retirada do sobreiro em porções de forma retangular, denominadas de pranchas, segue-se um período de repouso, onde a cortiça permanece exposta ao ar livre. Todas as pilhas são separadas tendo em conta a sua qualidade e consoante a sua aplicação, segundo regras próprias e restritas (definidas pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras - CIPR (61)). De forma a permitir a sua maturação e estabilização, o tempo de repouso das pranchas deverá ser durante 6 meses ou mais (8).

Cozedura

Depois da estabilização, as pranchas de cortiça passam por um processo de cozedura em água limpa pelo menos durante uma hora. Esta etapa torna-se crucial no processo de preparação da cortiça, uma vez que, os seus objetivos são limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a sua espessura, reduzindo a sua densidade e torna-la mais macia e flexível.

Durante este processo, o gás contido dentro das células da cortiça expande, garantindo uma estrutura mais regular, aumentando simultaneamente o seu volume em cerca de 20%. Para além disso, a microflora presente na cortiça é reduzida de uma forma significativa (8).

Estabilização

Depois da cozedura, tem lugar a estabilização da cortiça, num local com temperatura e humidades controladas, onde ficam durante 2 ou 3 semanas. No final deste período, procede-se à seleção das pranchas de acordo com a sua qualidade e espessura. Só depois desta etapa é que a cortiça obtém a consistência necessária para entrar no processo de produção de rolhas (8).

Rabaneação

Nesta etapa, as pranchas de cortiça são cortadas em tiras (rabaneadas), com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha que virá a ser produzida. Este processo pode ser feito de forma manual ou semi-automática (8).

Brocagem

A brocagem designa o processo manual ou semiautomático que consiste em perfurar

as tiras de cortiça com uma broca. Obtém-se assim, uma rolha cilíndrica em conformidade com os limites dimensionais desejados (8). A brocagem é feita no sentido perpendicular ao crescimento da cortiça para que os canais lenticulares (poros) fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha e assim aumentar a capacidade de vedação das rolhas de cortiça (61).

Retificação dimensional

Os topos e o corpo das rolhas são corrigidos para se obter as dimensões finais especificadas pelo cliente. A operação de correção do diâmetro (corpo da rolha) denomina-se por ponçamento e a correção do comprimento (topos) denomina-se de topejamento (8,61).

Escolha manual e/ou eletrónica

Separação das rolhas por qualidade. Pode ser realizada de forma manual, através de pessoal qualificado que realiza a seleção visual das rolhas, ou de forma automática, através de aparelhos de leitura ótica automatizados (8).

Lavação

A lavação destina-se a assegurar a limpeza, despoeiramento e desinfecção das rolhas de cortiça, recorrendo normalmente ao peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ou ao ácido peracético (CH_3CO_3H). Na Amorim & Irmãos, recorre-se à aplicação do processo de lavação juntamente com um revestimento da rolha de cortiça, assegurando o seu branqueamento (8). De seguida, segue-se um programa de secagem das rolhas, que assegura uma correta estabilização dimensional e teor de humidade consistente com um bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica (8).

Este processo deve ser controlado para que, no final, o peróxido de hidrogénio residual não exceda os 0,2 mg/rolha (61).

Os objetivos do presente trabalho incidem sobre esta etapa do processo de produção de rolhas, pelo que este tema será aprofundado mais à frente.

ROSA[®]

A migração de compostos clorados, como o 2,4,6-tricloroanisol (TCA), presente nas rolhas de cortiça sempre representou um grande desafio na indústria corticeira. Com o propósito de solucionar esse problema, a Amorim & Irmãos, S.A. desenvolveu o processo ROSA[®] (*Rate of Optimal Steam Application*), que usa vapor de água e condições de tempe-

ratura controlada para extrair o TCA e outros compostos orgânicos voláteis. Durante este processo, o TCA que se encontra na superfície da rolha é removido até ao limite mínimo da especificação (62).

Marcação

Consiste na impressão na superfície da rolha de um texto e/ou logótipo de acordo com as especificações de cada cliente. Os métodos mais comuns de marcação são a fogo, a tinta, por indução elétrica e, mais recentemente, a laser (8,61).

Tratamento de superfície

Nesta etapa a superfície das rolhas é revestida com produtos à base de silicone e parafina. A parafina é utilizada essencialmente para garantir a boa estanquidade da garrafa, e o silicone tem a função de lubrificar a superfície da rolha facilitando a sua inserção e extração da garrafa (8,61).

Embalamento e expedição

Contagem automática das rolhas, que são posteriormente embaladas e acondicionadas em caixas de cartão, e deste modo encontram-se prontas para serem transportadas até ao cliente (8).

2. PROCESSO DE LAVAÇÃO DE ROLHAS NATURAIS

Conforme descrito no Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) a lavação é uma etapa obrigatória do processo produtivo das rolhas naturais e consiste num conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfecção das rolhas (61), conferindo-lhes um melhor aspeto visual, contribuindo para a ausência de microrganismos e para a sua neutralidade organolética. A lavação é acompanhada por um processo de secagem que é descrito no CIPR como uma operação que consiste em reduzir, por tratamento térmico, o teor da humidade das rolhas (61).

Na lavação realizada na Amorim & Irmãos, S.A., para além do respeito e cumprimento das normas e procedimentos instituídos, tem-se vindo a aplicar processos complementares à limpeza e desinfecção das rolhas, garantindo o seu correto branqueamento com recurso à aplicação, no processo de lavação, de um agente igualador com a mesma natureza química de um revestimento, que pretende uma maior estabilização do tom da lavação e das outras propriedades da rolha lavada. O processo de secagem que segue a lavação, assegura que as rolhas tenham uma correta estabilização dimensional, teor de humidade consistente com um bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica.

A aplicação dessa camada de revestimento sobre a superfície da rolha permite a formação de uma película protetora que reduz a ação de agentes microbiológicos, aumentando também a impermeabilidade da rolha, o que impede a penetração de líquidos, assim como a melhoria do aspeto visual ao tornar a sua tonalidade mais uniforme (63,64).

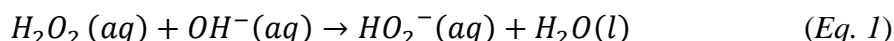
É o impacto dessa combinação que se pretende validar neste estudo.

2.1 Processo de branqueamento

A reação de branqueamento tem como objetivo principal eliminar a presença de grupos cromóforos na superfície das rolhas que podem conferir cor indesejada à cortiça. Como existe pouca informação relativa ao processo de branqueamento na cortiça, pode considerar-se que as reações químicas que ocorrem são comparáveis às dos processos de branqueamento da pasta de papel quando envolvem os mesmos reagentes (65).

Os agentes de branqueamento usados nesta reação têm sofrido evoluções significativas no decorrer das últimas décadas, tendo em atenção três princípios que se relacionam entre si: obter o máximo da sua eficiência, diminuir os gastos e diminuir os impactos ambientais provocados pelo uso destes materiais. Atualmente o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é o agente de branqueamento mais utilizado, uma vez que é um produto económico e eficiente, e é menos prejudicial para o meio ambiente quando comparado com outros produtos usados inicialmente na lavagem, como por exemplo o hipoclorito de cálcio (66).

O uso do peróxido de hidrogénio permite branquear a cortiça sem uma remoção significativa da lenhina. Em meio alcalino, o H_2O_2 dissocia-se, originando o anião hidroperóxido (HO_2^-), um nucleófilo forte que se acredita ser a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina (Eq. 1) (65).



No branqueamento com H_2O_2 existem duas reações principais que competem entre si:

- (1) A reação entre o anião hidroperóxido (HO_2^-) e os grupos cromóforos presentes na lenhina, que leva ao aumento da brancura da cortiça;
- (2) A reação de decomposição do peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em água e oxigénio molecular.

Para obter o máximo de eficiência do H_2O_2 como agente de branqueamento, é necessário ter um controlo sob a sua decomposição de forma a minimizar a degradação da cortiça e preservar a lenhina. Este controlo é feito através de condições de branqueamento ligeiramente alcalinas, recorrendo ao hidróxido de sódio, e através de estabilizadores inorgânicos como o silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou o bissulfato de sódio ($NaHSO_4$) (67).

A eficiência do peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento pode ser influenciada por diversos parâmetros (67):

- Carga química do H_2O_2 – durante o processo de branqueamento, o peróxido de hidrogénio decompõe-se rapidamente. Assim, a alcalinidade tem de ser corretamente ajustada para que o H_2O_2 se dissocie e a concentração do anião hidroperóxido seja suficientemente elevada de forma a potenciar a brancura da cortiça. Quando a carga alcalina se encontra abaixo do ideal, a ação do peróxido de hidrogénio é reduzida e

observa-se uma reversão na brancura. Na Amorim & Irmãos, o peróxido de hidrogénio é utilizado em solução aquosa com concentração de 35%, a pH 3,4. Para manter as condições ligeiramente alcalinas de forma a potenciar a ação do H_2O_2 , utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio a 9,0%, a pH 13,4 (65).

- Metais de transição – em meio alcalino, metais de transição (como os iões Fe^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}) em forma de sais, podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio. Na Amorim & Irmãos, existem métodos de purificação (filtros) implementados no processo de lavagem de modo a evitar este problema.
- Temperatura – acima dos 120 °C o H_2O_2 decompõe-se rapidamente, o que pode contribuir negativamente para sua disponibilidade durante a reação de branqueamento. Na Amorim e Irmãos garante-se uma temperatura entre os 60 e os 80 °C durante as reações de branqueamento.
- Tempo de reação – o tempo de reação do peróxido de hidrogénio com a cortiça deve ser o mais longo possível para que este possa reagir eficazmente com os grupos cromóforos presentes na cortiça. O tempo de reação ideal é garantido no processo de lavagem da Amorim & Irmãos, S.A., é de aproximadamente 35 minutos.

2.2 Processo de revestimento

A fase de revestimento das rolhas de cortiça ocorre durante o processo de lavagem, e tem como objetivo aumentar a sua impermeabilidade, assim como contribuir para a melhoria da qualidade visual ao tornar a sua tonalidade mais uniforme.

Para haver um bom espalhamento do revestimento sobre as rolhas este deve possuir características específicas, como uma baixa viscosidade, condições de contacto favoráveis com o substrato, assim como uma velocidade de contacto elevada de forma a minimizar a presença de ar (64).

Apesar da formulação destes produtos ser confidencial, sabe-se que estas características são conferidas pelos diversos componentes existentes na sua constituição.

Genericamente um produto de revestimento é constituído por uma fase contínua, conhecida por veículo, que corresponde ao conjunto de componentes que permitem a forma-

ção da película na superfície da rolha, e por uma fase descontínua, denominada pigmento, que é uma substância sólida, usualmente finamente dividida e insolúvel, responsável por conferir cor e opacidade ao revestimento (68,69).

O veículo é constituído por solventes e por uma resina. A resina é o componente base do revestimento, funciona como ligante/aglomerante de todos os constituintes presentes na formulação do produto. Também é responsável pela formação da película e pela aderência ao substrato, assim como pela grande parte das propriedades dos revestimentos: retenção de cor, brilho, dureza, comportamento elástico e resistência à fricção (64,69). Já os solventes (orgânicos ou água) cuja principal função é dissolver a resina, tornam o revestimento menos viscoso facilitando a sua aplicação (64,70).

O pigmento é dividido em pigmento primário, que confere a cor/opacidade, e inertes (cargas) que dão mais consistência ao revestimento. O pigmento primário mais utilizado nos revestimentos é o dióxido de titânio que proporciona uma brancura excepcional à cortiça ao dispersar a luz. As cargas são substâncias inorgânicas sob a forma de partículas mais ou menos finas, com baixo poder de cobertura e insolúveis no veículo do revestimento. Estas podem também modificar a cobertura, permeabilidade, dureza e resistência química da película, a viscosidade, o brilho e a resistência à abrasão. Algumas das cargas mais utilizadas na constituição deste tipo de produtos são o carbonato de cálcio, o talco, a sílica e o óxido de zinco (69,70).

3. PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

Apesar das características da cortiça como a textura, alta compressibilidade, propriedades elásticas e impermeabilidade a líquidos, que fazem dela um material natural único como vedante, e que contribuem para a qualidade do vinho, a cortiça apresenta uma característica particular relacionada com o seu elevado coeficiente de atrito. Esta última deve-se às suas células microscópicas vazias, que atuam como uma espécie de ventosas em contacto com a parede do gargalo da garrafa, podendo levar à rutura da rolha no momento de abertura da mesma (71). De forma a superar este problema, promove-se o contacto da rolha de cortiça com uma mistura de produtos de tratamento de superfície, normalmente de bases parafínicas e silicones, com compatibilidade alimentar. A parafina atua como uma barreira que melhora a vedação, garantindo essencialmente a estanquidade da rolha na garrafa; o silicone tem a função de diminuir o atrito, lubrificando a superfície da rolha para facilitar a inserção e extração da mesma do gargalo da garrafa (72). Deste modo, o tratamento de superfície é um dos pontos cruciais no processo de produção de rolhas, e é determinante para a sua qualidade como produto final.

A parafina é um dos produtos mais utilizados no tratamento de superfície de rolhas de cortiça, sendo aconselhada no tratamento de rolhas destinadas a vinhos que necessitam de envelhecimento em garrafa para poderem atingir as características organoléticas ideais. Genericamente a parafina é aplicada em forma de emulsão em água, e o tratamento realiza-se em tambores rotativos sob aquecimento, para que a água evapore e a parafina se espalhe de forma homogénea sobre a superfície das rolhas. Existem outras formas de parafina e outros métodos de aplicação adaptados ao teor alcoólico do vinho e ao tempo de estágio em garrafa, como parafinas sólidas aplicadas por sistemas de pulverização após a sua fusão, ou combinações de emulsões de parafina com silicones (73).

O silicone tem boas propriedades de lubrificação e não apresenta nenhum inconveniente organolético (74). Este pode apresentar-se em três formas distintas: óleos, elastómeros e emulsões. Os óleos de silicone permitem uma distribuição mais fácil e homogénea sobre a superfície das rolhas, logo são os mais aplicados no tratamento de superfície (73). O óleo de silicone é aplicado nas rolhas em tambores rotativos à temperatura ambiente.

Este tratamento influencia apenas as propriedades de superfície das rolhas, como o coeficiente de atrito, a molhabilidade e a absorção de líquidos. Sendo que apenas as células

da superfície interatuam com os produtos usados no tratamento de superfície (12).

Atualmente na Amorim e Irmãos, S.A utiliza-se uma combinação de emulsões de parafina e óleos de silicone no tratamento de superfície de rolhas de cortiça natural como tratamento standard.

4. PLANO DE TRABALHO

Existe uma crescente exigência relativamente à performance das rolhas de cortiça natural, quer ao nível do seu comportamento físico-mecânico, quer ao nível do seu aspeto visual. Deste modo, tendo em conta a valorização do produto e de forma a potenciar as suas características físico-mecânicas, foram implementadas ao longo deste trabalho, melhorias às variáveis do processo de lavação, nomeadamente:

- Alterações da formulação dos produtos químicos nas diferentes fases da lavação;
- Alterações da dosagem dos produtos químicos, juntamente com alterações do tempo e temperatura das reações químicas, que decorrem ao longo do processo;
- Alterações nas condições de operação, recorrendo a mudanças no tempo e temperatura dos programas utilizados;
- Ajuste dos programas às condições ambientais do setor de lavação (temperatura e humidade).

As especificações destas alterações encontram-se ao abrigo da confidencialidade da empresa.

Este trabalho encontra-se dividido em duas etapas. Primeiramente procedeu-se ao acompanhamento e caracterização do processo de lavação já implementado na Amorim e Irmãos, cuja amostra daí resultante é designada por L1. Depois de uma análise cuidada das alterações e melhorias contínuas implementadas ao processo, referidas anteriormente, procedeu-se de novo à caracterização das rolhas resultantes de um ensaio industrial otimizado, cuja amostra é designada por L2.

Uma vez que o presente trabalho está focado no processo de lavação, os métodos de ensaio a realizar visam caracterizar e comparar as rolhas de cortiça nas suas diferentes fases de processo de fabrico: na forma natural (após brocagem e retificação dimensional), como produto semi-acabado, e por fim, como produto final após marcação e tratamento. Na Figura 4.1 encontra-se o esquema resumido do processo, bem como os pontos de amostragem (representados como 1, 2 e 3).

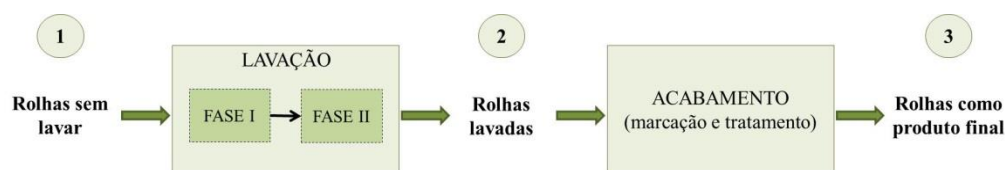


Figura 4.1 - Representação esquemática do resumo do processo a que as rolhas de cortiça natural são submetidas.

As rolhas sem lavar, na sua forma natural (1) são submetidas ao processo de lavação, que por sua vez se divide em duas etapas, a fase I, que corresponde a uma lavação base ou pré-lavagem, e a fase II, que corresponde à lavagem final. Entre as duas fases existe uma estabilização de temperatura, humidade ambiente e tempo definidas, deste processo resulta o que designamos como produto semi-acabado. As rolhas lavadas (2) são posteriormente marcadas (por indução) e submetidas ao tratamento de superfície, resultando, no produto final (3), pronto a ser engarrafado.

As duas amostras analisadas, L1 e L2, são submetidas a este processo representado na **Figura 4.1**, sendo que as diferenças mais significativas entre elas são as melhorias ao processo acima mencionadas, para além das alterações realizadas à formulação do produto de revestimento usado na lavagem, quer na fase I, quer na fase II, que se encontram ao abrigo da confidencialidade da empresa.

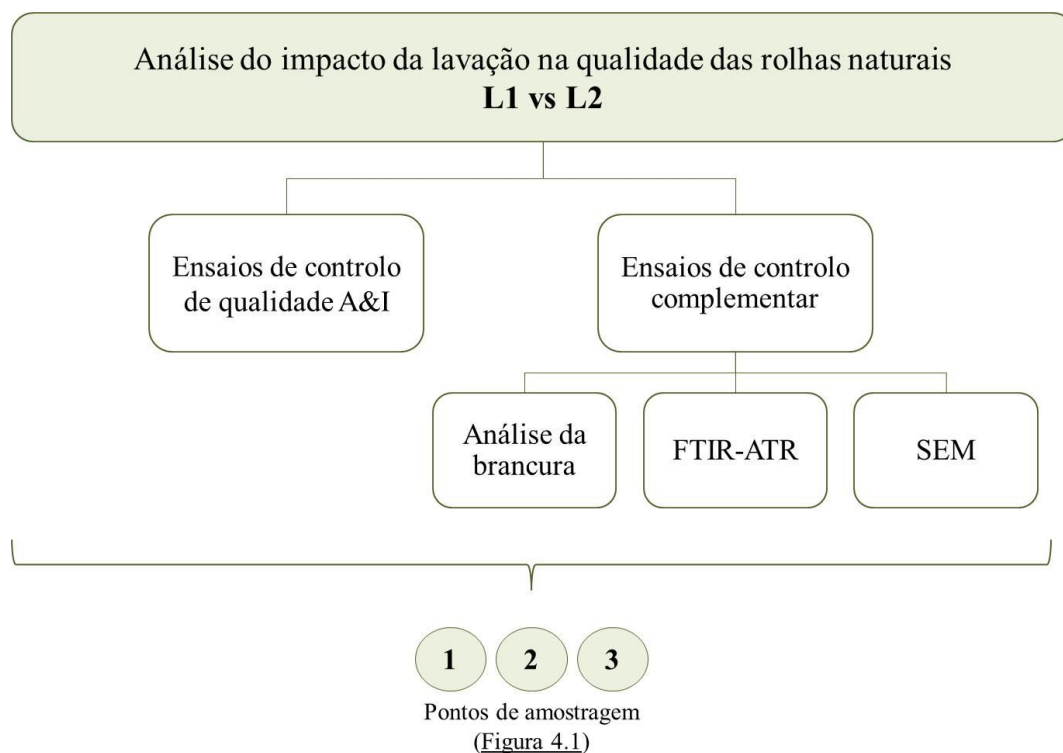
De forma a analisar o impacto da lavagem na performance das rolhas naturais ao longo do processo procedeu-se, numa primeira abordagem, à seleção dos métodos adequados de análise em função do objeto em estudo (rolha natural de cortiça, forma cilíndrica, calibre e classes variáveis). De seguida, realizou-se a aplicação dos métodos de controlo internos e normalizados na Amorim & Irmãos, que asseguram a qualidade dos seus produtos ao longo de todo o processo de fabrico. Estas análises são realizadas de acordo com métodos que se baseiam no CIPR (61) e nas normas ISO associadas (72). De uma forma geral, os métodos de ensaio de controlo de qualidade podem ser divididos da forma seguinte:

- Ensaios visuais: análise do aspeto visual, classe visual e defeitos das rolhas de cortiça;
- Ensaios físico-mecânicos: humidade, progressão capilar, absorção em garrafa e forças de extração;
- Ensaios químicos: teor de peróxidos e migração de cor;

- Análise sensorial, para verificar a evolução de aromas próprios da cortiça ou odores estranhos e fazer uma apreciação organolética.

Simultaneamente, para melhor caracterizar os produtos e o seu comportamento nas rolhas de cortiça, as amostras selecionadas foram caracterizadas recorrendo a ensaios da brancura das rolhas de cortiça, a análises por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

Na [Figura 4.2](#) encontra-se um diagrama com o resumo dos métodos de análise utilizados no estudo do impacto da lavagem na performance das rolhas naturais, bem como os pontos de recolha de amostras, com as quais se realizaram essas análises: rolhas sem lavar (1), rolhas lavadas (2) e rolhas como produto final (3); estes ensaios foram realizados tanto para a amostra L1, como para a amostra L2.



[Figura 4.2](#) - Diagrama resumo dos métodos de análise utilizados no estudo do impacto da lavagem na qualidade das rolhas naturais.

Por fim, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos entre as amostras L1 e L2, de forma a averiguar se o impacto das alterações ao processo foi positivo, partindo-se

posteriormente para a implementação das melhorias (caso se verifiquem).

Durante a presente dissertação foi possível iniciar o processo de implementação das melhorias, procedendo ainda ao acompanhamento de outros projetos que se encontram ao abrigo da confidencialidade da empresa. Os resultados obtidos nestes projetos não são aqui apresentados.

5. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho desenvolvido na Amorim & Irmãos, S.A. teve como objetivo principal o estudo do impacto das alterações ao processo de lavação na qualidade das rolhas naturais, nas várias fases do processo industrial, recorrendo à análise das variáveis que influenciam o produto por aplicação de técnicas de amostragem e ensaios adequados.

Para tal, numa fase inicial, subjacente aos objetivos do trabalho, foi feita uma análise e avaliação do processo de lavação realizado no início do estágio com foco nos parâmetros a melhorar, em conjunto com o estudo do processo industrial, no que diz respeito à identificação dos aspetos que mais o influenciam, bem como a definição das condições ideais de operação. Foi realizada também uma análise dos métodos internos de controlo aplicados na Amorim e Irmãos, bem como dos métodos de controlo complementar.

Posteriormente, procedeu-se ao estudo das melhorias do processo e aplicação industrial, finalizando com a avaliação do impacto dessas melhorias implementadas tendo em conta/comparando com processo de lavação anteriormente realizado na Amorim & Irmãos.

Simultaneamente, e no decurso dos ensaios de validação, foram-se preparando as condições necessárias para a implementação das melhorias, caso se viessem a confirmar.

Implícitos neste trabalho estiveram também objetivos secundários, como a valorização comercial do produto, através da melhoria da qualidade visual das rolhas de cortiça fornecidas ao mercado. O aumento da produtividade e a redução de custos noutras fases de fabrico, para além da lavação, nomeadamente no processo de marcação, constituíram também um objetivo a atingir.

Decorrente do próprio objetivo de tese em ambiente empresarial, a experiência profissional e a aquisição de valências relacionadas com a indústria e o trabalho em fábrica revelaram-se como mais-valias complementares.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Amostras

Todas as amostras de rolhas de cortiça utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Amorim & Irmãos, S.A..

As rolhas pertencentes à amostra L1 provêm de um lote de calibre 49x24 e são classificadas como 2°. Este lote foi subdividido em quatro amostras: a primeira correspondente à cortiça na sua forma natural (L1.1), a segunda representa as rolhas de cortiça provenientes da fase I da lavação (L1.2_I); a seguinte corresponde à fase II da lavação (L1.2_{II}) e a última corresponde ao produto final (L1.3), depois de submetida à marcação e ao tratamento de superfície.

Relativamente à nova proposta de lavação, amostra L2, temos também quatro amostras, pertencentes ao mesmo lote, de calibre 45x24 e classificadas como 2°, recolhidas nos mesmos pontos de amostragem que as amostras da L1.

Na Tabela 6.1 encontra-se um resumo e a designação usada para as amostras utilizadas nos ensaios realizados.

Tabela 6.1 - Identificação das amostras analisadas ao longo do trabalho.

	Amostras	Data	Calibre	Classe	Designação	Acabamento
L1	L1.1				Sem lavar	-
	L1.2 _I	27/10/2015			Fase I (lavação)	-
	L1.2 _{II}	28/10/2015	49x24	2°	Fase II (lavação)	-
	L1.3	25/11/2015			Produto final	Marcação + Tratamento superfície
L2	L2.1				Sem lavar	-
	L2.2 _I	13/03/2015			Fase I (lavação)	-
	L2.2 _{II}	17/03/2015	45x24	2°	Fase II (lavação)	-
	L2.3	25/03/2015			Produto final	Marcação + Tratamento superfície

6.2 Metodologias e Equipamentos

6.2.1 Métodos de controlo usados na Amorim & Irmãos, S.A.

A Tabela 6.2 apresenta o resumo dos testes de controlo realizados na Amorim e Irmãos, bem como a fase do processo de produção das rolhas em que são efetuados.

Tabela 6.2 - Resumo dos testes de controlo realizados na A&I.

Ensaio	Pontos de controlo	
	Após lavagem (2)	Após marcação e tratamento (3)
Físico-Mecânicos		
Humidade	•	•
Progressão capilar	•	•
Absorção em garrafa		•
Forças de extração		•
Químicos		
Teor de peróxidos	•	
Migração de cor	•	•
Análise Sensorial	•	
Análise Visual	•	•

6.2.1.1 Ensaio físico-mecânicos

- Humidade (ME.DQL.04¹)

Este ensaio é realizado de acordo com a ISO 9727-3, Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio Físico – Parte 3: Determinação do teor de humidade (72).

Neste ensaio é utilizado um medidor analógico de humidade para produtos sólidos, *Aqua-Boy*® (Figura 6.1), que determina por condutimetria o teor relativo em água na rolha. Por especificação, as rolhas naturais deverão ter uma percentagem de humidade de $6\pm 2\%$.

¹ Designação interna utilizada na Amorim & Irmãos, S.A. para o método de controlo de qualidade usado.



Figura 6.1 - Equipamento *Aqua-boy*® utilizado para a medição do teor de humidade.

- Progressão capilar (ME.GR.DCQ.28/4¹)

Este ensaio consiste em colocar o topo de 6 rolhas de cada amostra em contacto com vinho num tabuleiro durante 24 horas e analisar a progressão do vinho ao longo da superfície das rolhas (Figura 6.2). De acordo com as especificações, não pode ocorrer migração sobre a superfície ou interior da rolha de cortiça, quando um dos topos da rolha se encontra em contacto com o vinho (72). No caso em que ocorre a subida do vinho regista-se o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido. A amostra é rejeitada se existirem mais de três rolhas com mais de 25% de progressão capilar, segundo a especificação interna para o produto semi-acabado.



Figura 6.2 - Tabuleiro com ensaios de progressão capilar a decorrer.

- Absorção em garrafa (ME.GR.DCQ.49/4¹)

Este ensaio consiste na determinação de vinho absorvido pelas rolhas de cortiça, quando as garrafas se encontram durante o período de uma semana numa estufa à tempera-

¹ Designação interna utilizada na Amorim & Irmãos, S.A. para o método de controlo de qualidade usado.

tura de $37,5 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$, em posição horizontal (72). Apesar de não existir nenhuma especificação definida para este ensaio, considera-se que há baixa absorção de vinho quando os valores são inferiores ou iguais a 15%. Paralelamente poderá ser verificada a progressão de vinho através da rolha. Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma balança AB204, da *Mettler Toledo*, uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma estufa B5042, da *Heraeus*. Para cada amostra utilizaram-se 6 rolhas, que foram pesadas antes do arrolhamento e após a extração da garrafa. A absorção em garrafa é calculada através da Eq. 2:

$$\text{Absorção em garrafa (\%)} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{final rolha}} - \text{massa}_{\text{inicial rolha}}}{\text{massa}_{\text{inicial rolha}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

- Forças de Extração – FE (ME.GR.DCQ.50/51¹)

De acordo com a ISO 9727-5, Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físico – Parte 5: Determinação da força de extração. Este ensaio tem como objetivo a avaliação da força necessária para se extrair uma rolha da garrafa. É utilizada uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma prensa semiautomática, *Extralab* da *Egitron* (Figura 6.3) (72).

Este ensaio foi realizado em 3 condições diferentes:

- 1) Ambiente: as garrafas permanecem uma semana à temperatura ambiente;
- 2) Frio: após uma hora de estabilização, as garrafas são colocadas a 4°C , durante uma semana;
- 3) Quente: após uma hora de estabilização, as garrafas são deixadas numa estufa a $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante uma semana;

Para cada condição foram utilizadas 6 rolhas por amostra. Neste método, por especificação, os valores de força de extração devem encontrar-se entre os 15 e os 45 daN (72). Para estes ensaios são utilizadas garrafas padrão, designadas por garrafas CETIE, que possuem um diâmetro interno do gargalo de 18,5mm.

¹ Designação interna utilizada na Amorim & Irmãos, S.A. para o método de controlo de qualidade usado.



Figura 6.3 - Equipamentos utilizados nos ensaios de Forças de Extração. A – rolhadora *Epsilon R/S*, da Bertolaso; B – prensa semiautomática, *Extralab* da Egitron.

6.2.1.2 Ensaios Químicos

- Teor de peróxidos (ME.DQL.03¹)

Para este ensaio colocam-se 3 rolhas por amostra (em duplicado) num *erlenmeyer* com 100 mL de água destilada a agitar durante uma hora. Com a maceração obtida, faz-se a determinação reflectométrica do teor de peróxidos com o equipamento *RQflex*[®] (Figura 6.4). Os valores lidos no *RQflex*[®] (*L*) são convertidos a mg (peróxido)/rolha através do cálculo da Eq. 3. O resultado final é a média aritmética dos dois ensaios.

$$\text{Teor de peróxidos (mg/rolha)} = \frac{L}{30} = \left(\frac{\text{mg}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{3 \text{ rolha}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, *L* corresponde ao teor de peróxidos do extrato e é expresso em mg/litro.

¹ Designação interna utilizada na Amorim & Irmãos, S.A. para o método de controlo de qualidade usado.



Figura 6.4 - Equipamento utilizado para medir o teor de peróxidos.

- Migração de cor (ME.GR.DCQ.55/1¹)

Neste ensaio são colocadas 15 rolhas de cada amostra em 3 *erlenmeyers* com 250 mL de água destilada a agitar durante 1 hora. Posteriormente, depois de se filtrar a maceração obtida, para reter os resíduos depositados e/ou os sólidos em suspensão mede-se a absorvância a 420 nm num espectrofotómetro Ultravioleta-Visível, *Hitachi*. O valor da absorvância será a média aritmética das três medições. Neste teste é também analisado o aspeto visual das macerações resultantes.

6.2.1.3 Análise sensorial (ME.GR.DCQ.37/7¹)

A análise sensorial é um método de deteção usado no controlo da qualidade das rolhas de cortiça, que não requer equipamento instrumental especializado. Consiste num teste olfativo que permite a determinação de possíveis desvios organoléticos (*off-flavors*), transmitidos ao vinho pela rolha, que se encontram divididos em: químico, vegetal, terra, bolor/mofo e decomposição. Este teste tem como objetivo verificar a ausência de odores que possam comprometer a qualidade da rolha e do vinho. Realiza-se uma análise que consiste na deteção destes odores dentro de uma única amostra, que é composta por 50 rolhas para efetuar 10 macerações em água destilada durante 24 horas, à temperatura ambiente e humidade constante. Posteriormente coloca-se a respetiva solução num copo de prova tapado com um vidro de relógio. Por fim, com esses extratos procede-se à análise sensorial, em que cada provador faz a identificação das amostras com aromas diferentes, registando os resultados com base nos grupos aromáticos definidos, considerando apenas os aromas intensos. O ideal é haver 5 provadores, e o lote é rejeitado se 10% das amostras apresenta-

¹ Designação interna utilizada na Amorim & Irmãos, S.A. para o método de controlo de qualidade usado.

rem *off-flavour*. Para o *off-flavour* ser considerado válido, este deve ser identificado por mais de 50% dos provadores (72).

Procede-se também à análise da coloração das diferentes amostras, de forma a complementar os resultados do teste sensorial (72).

6.2.1.4 Análise Visual

Para cada amostra, L1 e L2, depois do processo de lavação foram selecionadas 5000 rolhas para prosseguirem para a marcação e posterior tratamento de superfície, na UI Amorim Distribuição. A marcação foi feita por indução elétrica, na mesma máquina, à mesma temperatura (595°C) e velocidade; o tratamento de superfície foi o mesmo para as amostras L1 e L2. Para se tentar perceber se existem diferenças no aspeto visual ao longo da marcação foram recolhidas amostras de 5 rolhas em tempos diferentes: inicialmente (às 200 rolhas), e de 1000 em 1000 rolhas até ao final do processo. Foram também recolhidas amostras para analisar visualmente depois do tratamento de superfície.

6.2.2 Métodos de controlo complementar

De forma a complementar e consolidar os resultados obtidos com os métodos de controlo de qualidade internos aplicados na Amorim & Irmãos, S.A. recorreu-se a métodos de análise complementar para uma melhor caracterização das amostras recolhidas.

A Tabela 6.3 apresenta o resumo dos ensaios realizados, bem como a fase do processo de produção das rolhas em que foram efetuados.

Tabela 6.3 - Resumo dos testes de controlo complementar.

Ensaio	Pontos de controlo			
	Cortiça natural (1)	Após Lavação (2)		Produto final (3)
		Fase I	Fase II	
Análise da brancura		•	•	
FTIR-ATR	•	•	•	•
SEM	•	•	•	•

6.2.2.1 Análise da brancura das rolhas

Os ensaios de análise da brancura das rolhas foram realizados utilizando um espectrofotómetro *Konica Minolta CM-2300d* (Figura 6.5).

Para cada amostra recolheram-se 100 rolhas da fase I e da fase II da lavação para se medir a brancura da sua superfície. Foram medidos cinco pontos diferentes em cada rolha: os topos e três pontos aleatórios do seu corpo. Posteriormente foram obtidas médias de todas as medições para cada amostra.

A medição da brancura (ISO) é um método que está devidamente padronizado e é descrito na Norma ISO 3688 (75). Esta metodologia encontra-se em fase de adaptação para a medição da brancura das rolhas de cortiça na Amorim e Irmãos, S.A..



Figura 6.5 – Espectrofotómetro *Konica Minolta CM-2300d*.

6.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os ensaios de FTIR-ATR foram realizados utilizando um espectrofotómetro *Brucker Tensor 27* (Figura 6.6), os ensaios foram realizados na região de 3500 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , após 128 varrimentos.

Para cada amostra foram recolhidas 5 rolhas das quais se retirou uma tira da sua superfície, que foi posteriormente analisada. Obtiveram-se 5 espectros por amostra, para os quais foram obtidas as respetivas médias.

Também foram realizados ensaios de FTIR-ATR de amostras do produto de revestimento utilizado no processo de lavação, bem como dos produtos utilizados no tratamento de superfície (emulsão de parafina e óleo de silicone). O produto de revestimento e a emulsão de parafina foram colocados previamente na estufa. Obtiveram-se 3 espectros por amostra, para os quais foram realizadas as respetivas médias.

Durante a realização deste trabalho prático o cristal do aparelho foi limpo com papel absorvente e etanol entre cada leitura, para evitar a acumulação de resíduos. Entre cada amostra foi feita também a calibração do equipamento, para eliminar a interferência do ar nos resultados, e evitar o aparecimento do pico correspondente ao CO₂ nos espectros.



Figura 6.6 - FTIR-ATR.

6.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Os ensaios de microscopia foram realizados usando um Microscópio Eletrônico de Varrimento *Hitachi SU-70* (Figura 6.7).

Para cada amostra recolheu-se uma rolha de onde foi retirada uma tira à superfície. Todas elas necessitaram de uma preparação prévia, colocou-se uma camada de carbono sobre a sua superfície, para a tornar condutora; neste processo utilizou-se uma câmara de vaporização de carbono *Emitech K950X*.

Para cada amostra obtiveram-se 2 imagens com ampliações diferentes, 1000 vezes e 100 vezes.



Figura 6.7 - SEM.

7. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 Análises de controlo na Amorim & Irmãos, S.A.

De seguida serão apresentados os resultados e respetiva interpretação dos ensaios realizados ao produto nas diferentes fases do processo, de acordo com o que foi apresentado anteriormente na Tabela 6.2.

7.1.1 Ensaios físico-mecânicos

- Humidade

Para este teste foram medidas 32 rolhas de cada amostra L1 e L2, para as rolhas lavadas e para as rolhas como produto final, e obteve-se a média, o valor máximo e mínimo obtidos e o desvio padrão (DP), representados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Valores de humidade obtidos para cada amostra.

	Humidade (%)			
	Rolhas lavadas		Produto final	
	L1.2 _{II}	L2.2 _{II}	L1.3	L2.3
Média	5,5	5,6	4,8	4,7
Máximo	7,6	7,4	5,7	6,0
Mínimo	4,6	4,8	4,3	4,2
DP	0,65	0,69	0,32	0,42
Especificação	6±2			

Se os valores de humidade não tiverem dentro do limite especificado, podem interferir com a performance da rolha de cortiça, isto é, com valores de humidade baixos, a rolha perde propriedades mecânicas, por outro lado, valores de humidade elevados promovem o crescimento microbológico.

As amostras L1 e L2 encontram-se dentro dos limites de especificação e não apresentam diferenças significativas entre elas.

- Progressão Capilar

Analizou-se a progressão capilar nas 2 amostras depois da lavação (fase I e fase II) e após marcação e tratamento de superfície (produto final) (Figura 7.1). Este teste permite verificar a eficácia do revestimento usado nas diferentes lavagens, bem como a eficiência do tratamento de superfície, no que diz respeito à resistência dos mesmos em relação à entrada do vinho na superfície das rolhas. De acordo com as especificações, não pode ocorrer migração sobre a superfície ou interior da rolha de cortiça, quando um dos topos da rolha se encontra em contacto com o vinho (72).

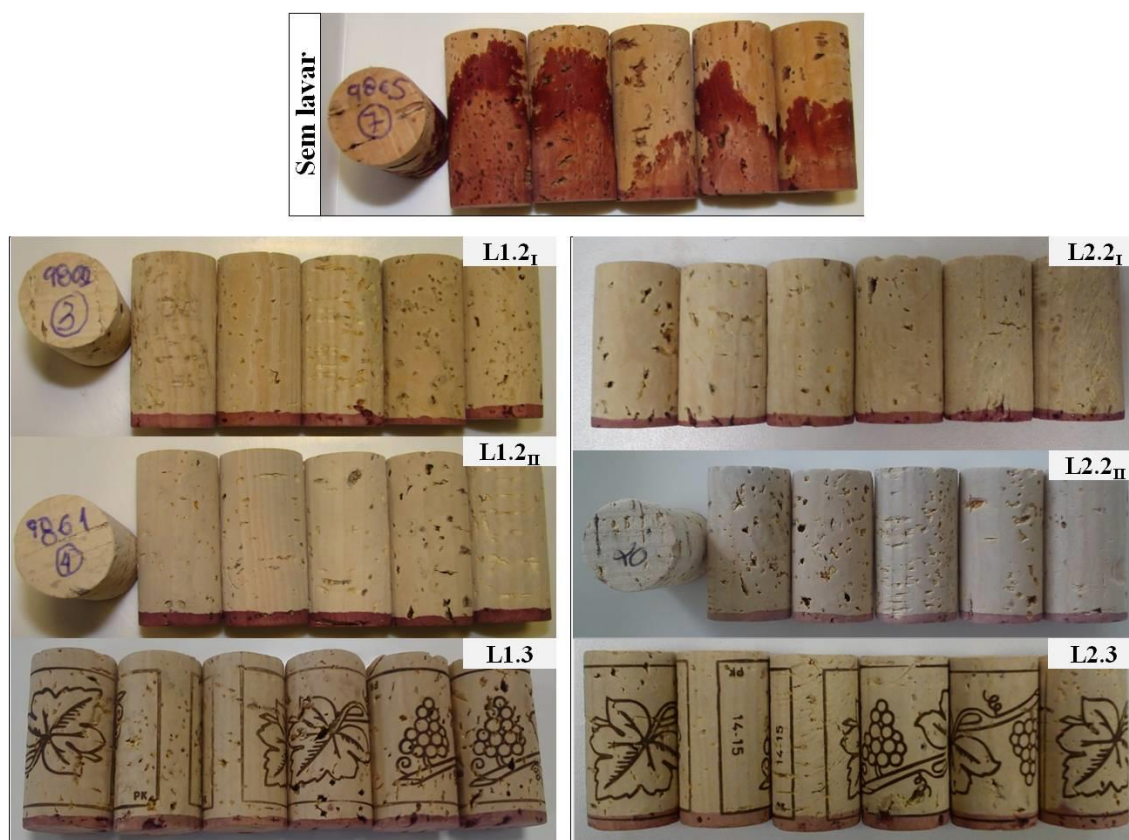


Figura 7.1 - Resultados dos testes de progressão capilar, para os diferentes pontos de amostragem, das amostras L1 e L2.

As rolhas sem lavar (sem qualquer tipo de revestimento ou tratamento de superfície) são as únicas que apresentam progressão capilar. Nas restantes amostras, não se verifica progressão capilar, o que confirma a eficácia dos produtos de revestimento utilizados nas lavagens e no tratamento de superfície, tanto em L1 como em L2, relativamente à redução deste fenómeno.

Com os resultados obtidos não é possível tirar conclusões sobre as diferenças existen-

tes entre as amostras L1 e L2 uma vez que ambas se encontram dentro dos parâmetros de especificação, e não apresentam diferenças significativas.

- Absorção em garrafa

Com este teste avalia-se a capacidade que as rolhas com o tratamento de superfície têm em vedar o vinho das garrafas e de impedir a sua progressão pela superfície e a sua absorção pela rolha (72).

Na Tabela 7.2 estão apresentados os resultados médios obtidos para as amostras L1.3 e L2.3, assim como o valor máximo e mínimo obtido e o desvio padrão.

Tabela 7.2 - Percentagens médias da absorção obtida para cada amostra.

	Absorção (%)			
	Média	Máximo	Mínimo	DP
L1.3	20,6	34,1	14,5	7,1
L2.3	6,0	10,5	3,9	2,3
Especificação	≤ 15			

A amostra L1.3 apresenta níveis elevados de absorção de vinho, enquanto que a amostra L2.3 se encontra dentro do considerado ideal (<15%).

Estes resultados são confirmados pela análise da Figura 7.2 onde se verifica que para a amostra L1.3 existe progressão capilar e que a forma e estrutura inicial das rolhas não se mantiveram. Na amostra L2.3 não se verifica progressão capilar nem deformação, concluindo-se que o processo de lavação e o tratamento de superfície aplicados neste caso conferem às rolhas a impermeabilidade e elasticidade desejadas, confirmando assim a melhoria da performance do produto da amostra L2.3, quando comparada com a amostra L1.3.

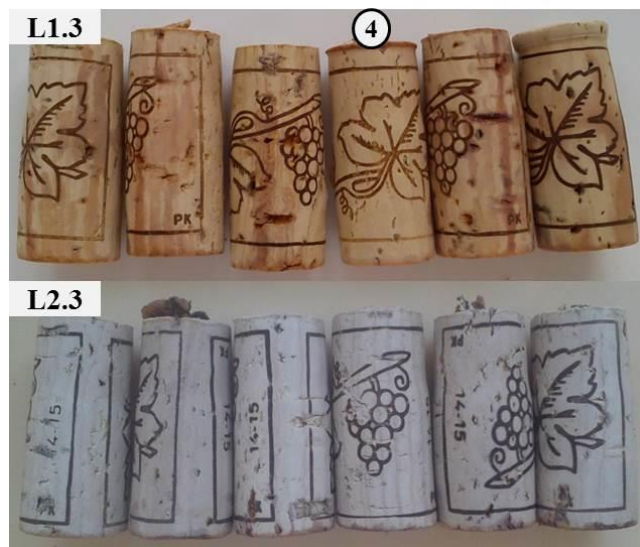


Figura 7.2 - Aspeto visual das rolhas depois de retiradas da garrafa, para as amostras L1.3 e L2.3.

No entanto, o comportamento da amostra L1.3 estará maioritariamente relacionado com as características da cortiça natural, isto é, com a sua constituição estrutural. Através da análise da Figura 7.2 é possível verificar que a única rolha que apresenta um comportamento aceitável na amostra L1.3 é a que se encontra assinalada com o número 4, todas as outras apresentam veios completamente embebidos em líquido. Este fenómeno é provocado por um defeito na estrutura da cortiça, que é independente do processo. Ou seja, o facto das rolhas da amostra L1.3 apresentarem uma pior performance neste ensaio está relacionado, não só com o desempenho do tratamento de superfície, mas também com as características estruturais da cortiça desta amostra.

Na Figura 7.3 encontram-se algumas das garrafas, depois de retiradas da estufa, pertencentes às amostras L1.3 e L2.3. Verifica-se que as garrafas com os números 62, 63 e 65 têm fuga de vinho e a 66 apresenta um deslocamento da rolha para fora do gargalo; estas garrafas correspondem à amostra L1.3. As garrafas 31 e 32, correspondentes à amostra L2.3, apresentam um comportamento considerado ideal, uma vez que não têm qualquer tipo de fuga ou deslocamento.



Figura 7.3 - Imagens das amostras L1.3 e L2.3 depois do teste de absorção em garrafa.

O deslocamento da rolha para fora do gargalo pode ser justificado pelo aumento de pressão interna que está diretamente relacionado com o aumento da temperatura, que fez a rolha deslocar-se para diminuir a pressão dentro da garrafa, no entanto o *headspace* devia ser suficiente para garantir este aumento de pressão.

As fugas existentes na amostra L1.3 estarão relacionadas com o que foi descrito anteriormente relativamente à justificação da elevada absorção para esta amostra.

Os resultados deste ensaio comprovam que existe uma melhoria no comportamento das rolhas pertencentes à amostra L2.3 como produto final (apesar da questão da estrutura da cortiça para a amostra L1.3).

- Forças de Extração (FE)

Este ensaio tem como objetivo a avaliação da força necessária para se extrair uma rolha da garrafa. Espera-se que os valores sejam relativamente constantes para cada amostra e em cada condição. Os valores das forças de extração dependem diretamente do tipo de tratamento de superfície da rolha, do tipo de revestimento utilizado na lavagem e do tipo de material (estrutura, calibre, classe, etc.). O tratamento de superfície lubrifica a superfície da rolha diminuindo o atrito, facilitando a sua extração.

Na Tabela 7.3 estão apresentados os resultados médios obtidos para as amostras L1.3 e L2.3, assim como o valor máximo e mínimo obtido e o desvio padrão.

Tabela 7.3 - Valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão das FE das amostras L1.3 e L2.3 , nas 3 condições definidas.

Forças de Extração (daN)				
Ambiente				
	Média	Máximo	Mínimo	DP
L1.3	22,6	24,1	17,0	1,2
L2.3	21,5	30,8	19,6	5,1
Quente (37 °C)				
	Média	Máximo	Mínimo	DP
L1.3	27,7	40,7	19,6	9,1
L2.3	36,1	43,0	26,9	6,1
Frio (4 °C)				
	Média	Máximo	Mínimo	DP
L1.3	22,2	25,0	20,1	2,0
L2.3	26,1	33,9	20,1	6,2
Especificação	15 a 45			

Os valores apresentados na **Tabela 7.3** encontram-se todos dentro do limite de especificação (15 a 45 daN). Verifica-se que as rolhas da amostra L2.3 apresentam valores de FE máximos mais elevados para todas as condições. Os valores mínimos mais próximos do limite pertencem à amostra L1.3, para as condições quente e ambiente.

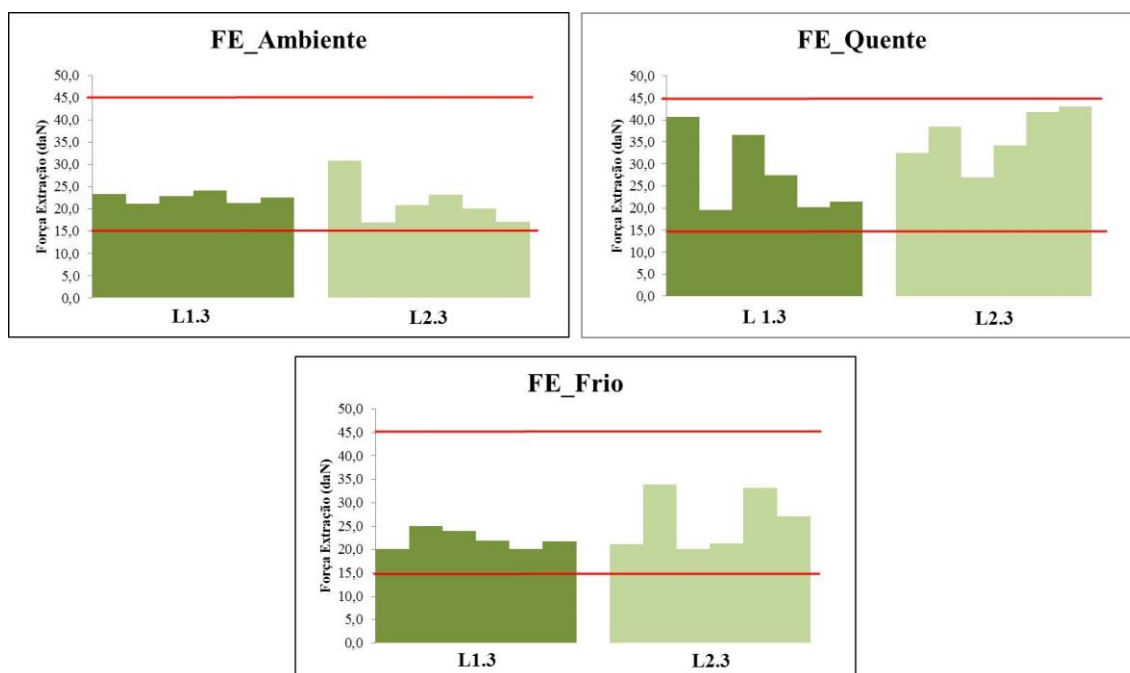


Figura 7.4 - Resultado das Forças de Extração para as condições definidas.

Através da análise da Figura 7.4 onde é possível visualizar as FE de cada rolha por amostra, para cada condição, verifica-se que L1.3 apresenta uma maior variação das FE para temperaturas elevadas (FE_Quente), apresentando valores próximos quer do limite superior, quer do limite inferior estipulado. Comparando estes resultados com os do teste anterior (absorção em garrafa) seria de esperar que a amostra L1.3 apresentasse FE mais próximas do limite inferior para temperaturas elevadas, devido à elevada presença de fugas registadas (Figura 7.3), tal pode ser explicado pelo facto do vinho que saiu ter secado e o resíduo colado ao gargalo, o que pode ter potenciado o aumento das FE observado. Para esta condição, tanto a amostra L1.3 como a amostra L2.3, não apresentam valores de FE muito satisfatórios, apesar de se encontrarem dentro da especificação, uma vez que alguns deles se encontram perto dos limites considerados ideais, havendo uma grande oscilação entre os mesmos. Contudo, para as outras condições os valores da FE de ambas as amostras são satisfatórios uma vez que não estão próximos dos limites e são mais constantes.

Com este método de análise não é possível tirar conclusões relativamente às diferenças existentes entre as amostras L1.3 e L2.3 devido à semelhança dos resultados obtidos entre elas.

7.1.2 Ensaios Químicos

- Teor de Peróxidos

Como já foi referido, durante o processo de lavação as rolhas são submetidas ao revestimento com ação do peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento, por isso, é necessário verificar o teor de peróxidos residual nas rolhas. No produto final, os resíduos de peróxidos não podem ser superiores a 0,2 mg/rolha. Um teor alto em peróxidos pode ter um impacto nos níveis de dióxido de enxofre no vinho e assim prejudicar a sua qualidade (61).

Com as alterações introduzidas no processo de lavação os potenciais resíduos dos peróxidos tendem a desaparecer imediatamente após a fase II e em ambas as lavagens, como se verificou efetivamente em todas as amostras analisadas após a fase I e II da lavagem.

De facto, não foi registada a presença de resíduos de peróxidos em nenhuma das amostras L1 e L2.

- Migração de cor (Absorvância)

Este ensaio pretende verificar a migração de cor ou de compostos corados (taninos por exemplo) das rolhas em suspensão para uma solução aquosa, verificando a sua resistência como barreira entre a cortiça e a solução. Se o revestimento formar uma película menos resistente e uniforme, pode ocorrer a migração de compostos da cortiça para a solução.

Tabela 7.4 - Resultados dos ensaios de migração de cor de cada amostra (absorvância das soluções).

	Absorvância					
	Sem lavar		Rolhas lavadas		Produto final	
	L1.1	L2.1	L1.2 _{II}	L2.2 _{II}	L1.3	L2.3
Média	0,259	0,213	0,367	0,356	0,150	0,174
Máximo	0,273	0,231	0,419	0,358	0,160	0,198
Mínimo	0,236	0,202	0,318	0,354	0,144	0,137
DP	0,020	0,016	0,051	0,002	0,009	0,033

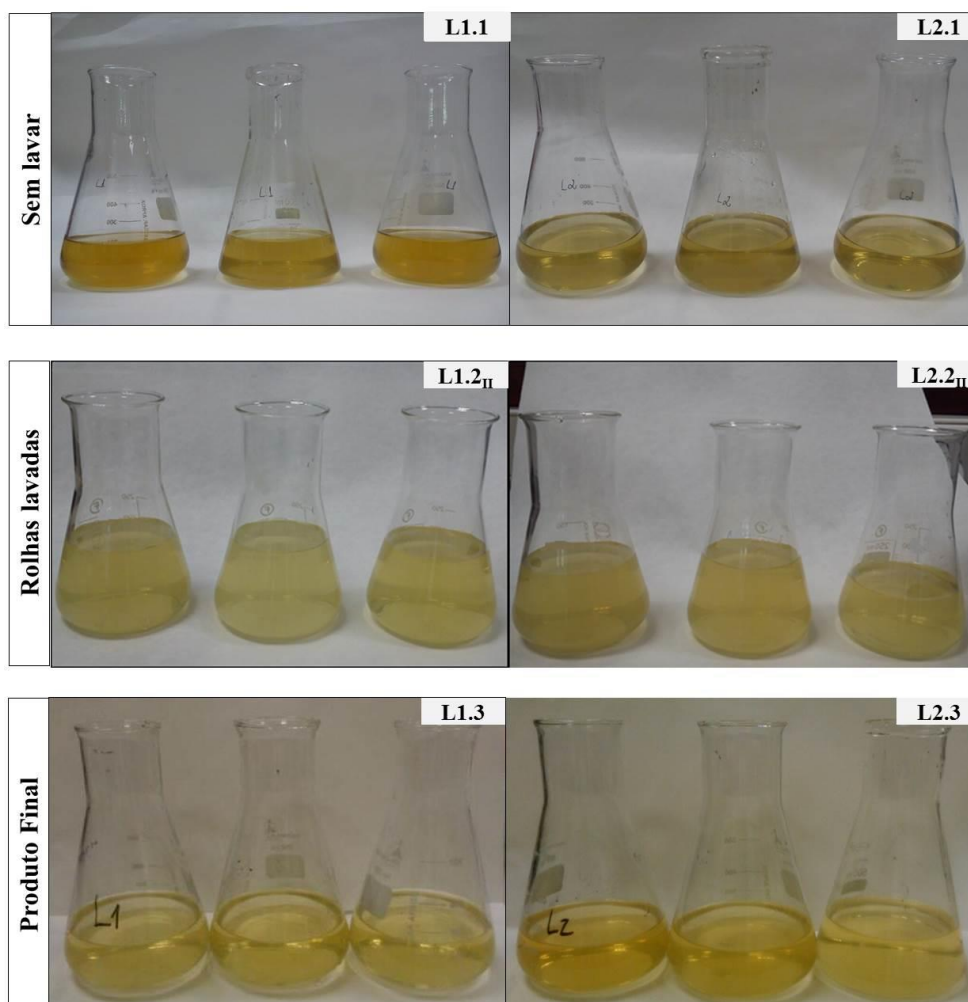


Figura 7.5 - Aspeto visual da maceração das rolhas em solução aquosa para as amostras L1 e L2, sem lavar, depois de lavadas e como produto final.

Através da análise dos resultados da Tabela 7.4 é possível verificar que das amostras de rolhas lavadas, para o produto final, os valores de absorvância reduzem muito, o que também se pode observar pela tonalidade das soluções (Figura 7.5), constatando-se que houve de facto uma maior migração de cor e, provavelmente de revestimento, nas amostras de rolhas lavadas, L1.2_{II} e L2.2_{II}. É também possível verificar que as soluções das amostras L1.2_{II} e L2.2_{II} apresentam-se mais turvas, quando comparadas com as amostras de rolhas sem lavar, L1.1 e L2.1 e com as amostras do produto final L1.3 e L2.3. No entanto, apesar da turbidez das soluções das amostras L1.2_{II} e L2.2_{II} (que contribui para o aumento dos valores de absorvância) é notório que as amostras L1.1 e L2.1 apresentam a maior migração de cor para a solução.

Apesar de ser evidente na Figura 7.5, que o revestimento constitui uma barreira à migração dos compostos que conferem cor à solução, pode concluir-se que a combinação do tratamento de superfície com o revestimento é mais eficiente no impedimento da migração dos compostos que conferem cor às soluções, do que o revestimento isolado sobre a superfície da rolha.

Relativamente às diferenças entre as amostras L1 e L2, este teste não nos permite tirar conclusões, uma vez que os resultados são muito semelhantes. No entanto, permite constatar que houve uma melhoria em relação ao histórico da empresa para este tipo de lavação, cujos registos de absorvância para o produto final se encontram próximos de 0,420.

7.1.3 Análise sensorial

Na Figura 7.6 ilustra-se o aspeto visual das macerações resultantes do ensaio de análise sensorial da fase II da lavação das amostras L1.2_{II} e L2.2_{II}.

Analisando a tonalidade da amostra L1.2_{II} verifica-se alguma heterogeneidade na cor, no entanto esta apresenta-se bastante translúcida. No sentido sensorial, relativamente aos defeitos encontrados, 3 dos 8 provadores detetaram um aroma ligeiro a vegetal.

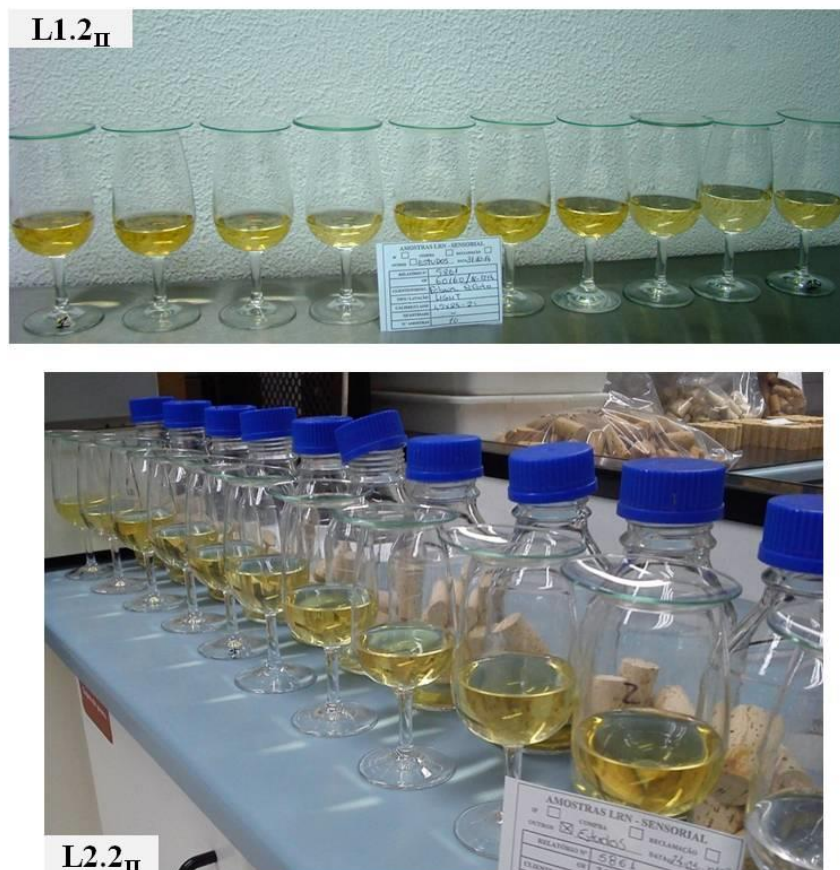


Figura 7.6 - Aspeto visual das macerações usadas na análise sensorial da fase II da lavação, amostra L1.2_{II} e amostra L2.2_{II}.

Para a amostra L2.2_{II} no sentido sensorial não foram detetados quaisquer desvios. Relativamente ao aspeto visual das macerações observa-se uma tonalidade mais uniforme, quando comparadas com a amostra L1.2_{II}, apresentando-se também bastante translúcidas.

Ao contrário dos resultados obtidos para o ensaio da migração de cor (**Figura 7.5**), que se revelou inconclusivo (no que diz respeito à comparação entre as amostras L1 e L2), neste caso, através da análise da **Figura 7.6** é possível verificar que a amostra L1.2_{II} apresenta macerações com uma coloração amarela mais acentuada, quando comparada com a amostra L2.2_{II}, comprovando que a primeira apresenta uma maior migração de compostos corados para as soluções.

Deste modo, é possível concluir que não existem diferenças sensoriais significativas, mas ligeiras diferenças no aspeto visual das macerações, entre a amostra L1.2_{II} e a amostra L2.2_{II}. Estas diferenças podem estar relacionadas com a natureza química dos produtos de revestimento utilizados na lavação e com as melhorias entretanto introduzidas no processo.

Ambas as amostras obtiveram aprovação na análise sensorial.

7.1.4 Análise Visual

A marcação e o tratamento de superfície correspondem às etapas finais do processo de produção de rolhas de cortiça, e a sua descrição encontra-se na secção 1.4.

Esta análise ao longo do processo de marcação tem como objetivo verificar a existência ou não de variação no aspeto visual das rolhas ao longo do tempo. Com a realização deste teste é possível tirar conclusões sobre o produto de revestimento utilizado nas diferentes lavações L1 e L2, uma vez que a marcação é o processo posterior à lavagem.

Ao longo deste processo foram encontradas diferenças significativas entre as amostras. Na [Figura 7.7](#) consegue-se verificar a diferença entre a primeira recolha (às 200 rolhas) e a última (após marcação de 5000 rolhas) nas amostras L1 e L2.



[Figura 7.7](#) - Primeira (200) e última (5000) recolha durante o processo de marcação, amostra L1 e L2.

Na amostra L1 é notória uma perda de definição ao longo do processo e foi necessário limpar a placa da marca, o que provoca alguma heterogeneidade na marcação das rolhas, uma vez que umas irão ficar com o logotipo da marca mais carregado do que outras; o fumo e o cheiro libertados durante o processo de marcação foram considerados normais.

Por outro lado, na amostra L2 não houve perda de definição e não houve necessidade

de limpeza da placa da marca ao longo do processo, o que contribui para um resultado final muito mais uniforme; o fumo e o cheiro libertados durante o processo de marcação foram também considerados normais.

Esta diferença entre as amostras L1 e L2 pode estar diretamente relacionada com as alterações feitas na formulação do produto de revestimento da lavação, que podem ter aumentado a afinidade deste com a cortiça, na amostra L2, fazendo com que a película que se forma sobre a superfície da rolha seja mais uniforme e adira melhor a esta. O que faz com que não deixe tantos resíduos na placa da marca, evitando a limpeza da mesma ao longo do processo. Tudo isto contribui para uma marcação mais rápida e eficaz, com melhor definição, sem variação no tom da marca sobre a superfície das rolhas, o que resulta num produto final mais homogéneo.

Com os resultados obtidos neste ensaio é possível concluir que a amostra L2 teve uma melhor performance do que a amostra L1 ao longo do processo de marcação, o que comprova que as melhorias implementadas ao processo se traduzem num produto final de qualidade mais elevada.

Depois da marcação as rolhas de cortiça são submetidas ao processo de tratamento de superfície. Na [Figura 7.8](#) encontram-se as amostras L1.3 e L2.3, depois de marcadas e tratadas, como produto final, prontas a serem engarrafadas.



[Figura 7.8](#) - Aspeto visual das amostras L1.3 e L2.3, depois do tratamento de superfície.

Depois de aplicado o tratamento de superfície é notória a uniformidade do aspeto visual das rolhas em ambas as amostras, e é também evidente que as diferenças de tonalidade na marcação que se tinham verificado na amostra L1.3 foram consideravelmente atenua-

das. No entanto, é verifica-se que a amostra L2 é mais uniforme do que a amostra L1.

De uma forma geral, segundo os parâmetros internos de controlo de qualidade realizados na Amorim & Irmãos, S.A., apesar de muitos dos resultados não permitirem tirar conclusões relativamente às diferenças entre as amostras L1 e L2, pode constatar-se que em alguns deles a amostra L2 obteve uma melhor performance, e nos restantes não obteve resultados menos satisfatórios, do que a amostra L1. O que pode indicar que as melhorias implementadas ao processo se traduzem num produto final mais qualificado (amostra L2.3).

7.2 Métodos de controlo complementar

De seguida são apresentados os resultados e respetiva interpretação dos ensaios realizados ao produto nas diferentes fases do processo, de acordo com o que foi apresentado anteriormente na Tabela 6.3.

7.2.1 Análise da brancura das rolhas

De forma a complementar a análise do aspeto visual das rolhas de cortiça, ao longo das alterações efetuadas no processo de lavagem, realizou-se um estudo da brancura das mesmas.

Na Tabela 7.5 encontra-se a média, os valores máximo e mínimo e o desvio padrão das amostras analisadas.

Tabela 7.5 - Resultados da medição da brancura para cada amostra.

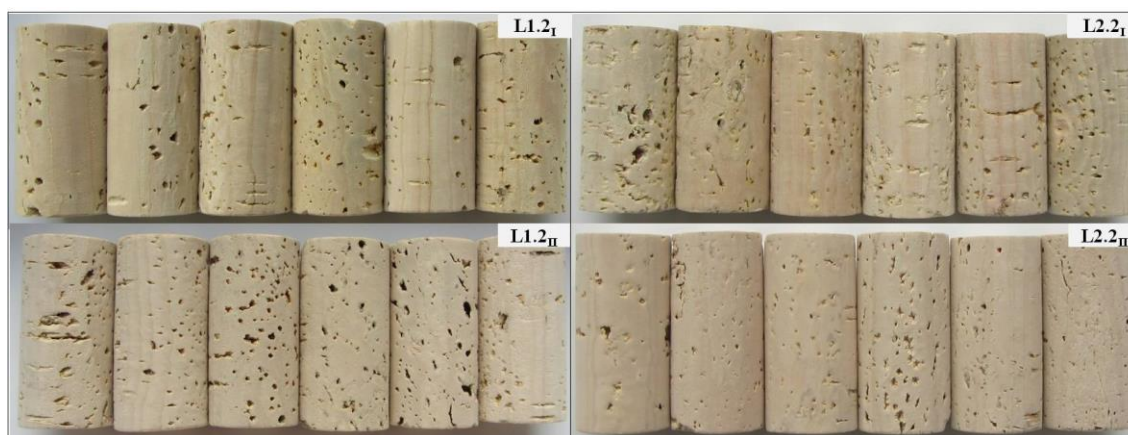
Amostras	Brancura (ISO) %			
	Média	Máximo	Mínimo	DP
L1.2 _I	28,9	33,7	24,9	1,8
L1.2 _{II}	34,3	38,3	29,7	1,8
L2.2 _I	31,5	37,4	26,0	2,2
L2.2 _{II}	34,7	38,9	27,5	2,0

As rolhas da amostra L1.2_I apresentam o valor médio de brancura mais baixo, segui-

das das rolhas da amostra L2.2_I, ambas provenientes da fase I da lavação.

Relativamente às rolhas da fase II da lavação, as amostras L1.2_{II} e L2.2_{II} apresentam valores médios de brancura aproximados, sendo que o da amostra L2.2_{II} é ligeiramente superior. O valor elevado do desvio padrão da amostra L2.2_{II} pode ser justificado pelo elevado desvio padrão verificado para as rolhas da respetiva lavação anterior (amostra L2.2_I).

Seguidamente, na [Figura 7.9](#) encontram-se as diferentes fases da lavação para ambas as amostras L1 e L2; é possível fazer uma comparação do aspeto visual e da tonalidade da superfície das rolhas.



[Figura 7.9](#) - Comparação visual das brancuras entre as fases I e II da lavação, das amostras L1 e L2.

Através da análise da [Figura 7.9](#) é notória a diferença de cor, quer entre as fases I e II da lavação dentro da mesma amostra, como entre as amostras L1 e L2. Consegue perceber-se que as rolhas da amostra L1.2_I têm uma tonalidade mais amarelada do que as rolhas da amostra L2.2_I. Relativamente à fase II da lavação, as rolhas da amostra L2.2_{II}, quando comparadas com a amostra L1.2_{II}, apresentam uma tonalidade ligeiramente mais clara, sendo também evidente que a sua superfície se encontra mais uniforme, isto é, os defeitos presentes na rolha, mais notórios na fase II da lavação (L2.2_I), são atenuados. É possível constatar que os resultados apresentados anteriormente na [Tabela 7.5](#) coincidem com o que é visualmente aparente.

Os resultados obtidos com este método confirmam os resultados obtidos com o método de análise visual descrito na secção 7.1.4, onde se comprovou que a amostra L2 apresenta uma tonalidade mais uniforme, após marcação e como produto final, quando comparada com a amostra L1.

Deste modo, pode concluir-se que as alterações implementadas ao processo trouxeram

melhorias significativas no aspeto visual, ligeiro aumento da brancura e uniformização da tonalidade da superfície das rolhas.

7.2.2 Caracterização das rolhas de cortiça através de FTIR-ATR

Para a análise das rolhas de cortiça através de FTIR-ATR observou-se, tanto para L1 como para L2, uma amostra de cortiça natural. Posteriormente, fez-se a análise do produto de revestimento utilizado nas diferentes lavações uma vez que este sofreu alterações na sua formulação. Como este produto é constituído por diversos componentes diferentes (entre eles polímeros, cargas, etc.) e a sua composição concreta é confidencial, realizaram-se análises FTIR-ATR do produto de revestimento utilizado na lavação 1 (L1) e na lavação 2 (L2). De forma a complementar a análise das rolhas de cortiça como produto final, analisaram-se também duas amostras, uma de óleo de silicone e outra de emulsão de parafina usadas no tratamento de superfície, das amostras L1 e L2.

De seguida, de forma a analisar as diferenças provocadas, na qualidade das rolhas de cortiça, por todas as alterações realizadas no processo de lavação, procedeu-se à análise e comparação das rolhas de cortiça nas diferentes etapas do processo, isto é, cortiça natural, depois da lavação (fase II) e como produto final (depois do tratamento de superfície), para a amostra L1 e L2. Esta sequência de análises tem como objetivo verificar se há uma manutenção das bandas características da cortiça, aparecimento de outras bandas: que possam corresponder a produtos conhecidos e analisados e/ou a produtos não identificados. Por fim, fez-se uma análise comparativa entre os espectros das amostras L1 e L2 no final da lavação e como produto final.

Na Figura 7.10 encontra-se representado o espectro médio de FTIR-ATR resultante dos espectros obtidos das rolhas de cortiça natural pertencentes às amostras L1.1 e L2.1.

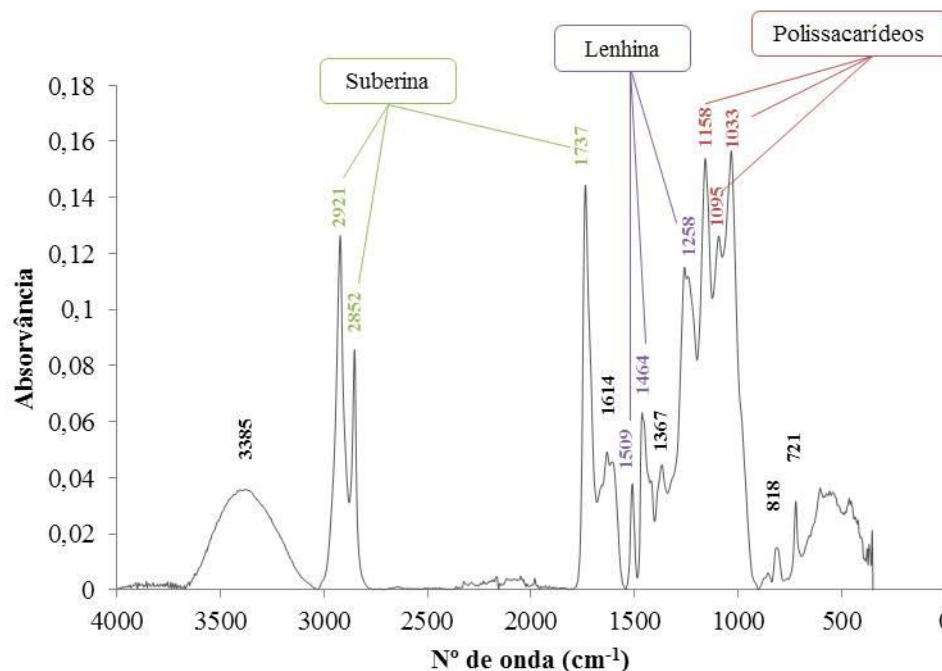


Figura 7.10 - Espectro médio de FTIR-ATR da análise das rolhas de cortiça natural pertencentes às amostras L1.1 e L2.1.

O espectro é dominado pelas bandas características da suberina a 2921 e 2852 cm^{-1} que correspondem às ligações C–H das cadeias alifáticas olefinicas e a 1737 cm^{-1} a ligação C=O dos ácidos alifáticos e dos seus ésteres. Como se pode verificar, as bandas referidas anteriormente são as mais intensas, estando a sua intensidade relacionada com a proporção de suberina na cortiça (12).

Por outro lado, as bandas características dos anéis aromáticos da lenhina aparecem aproximadamente a 1509, 1464 e 1258 cm^{-1} . Os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) apresentam bandas características a 1095, 1158 e 1033 cm^{-1} , correspondentes à ligação C–O. Estas bandas apresentam menor intensidade, uma vez que os polissacarídeos estão em menor proporção na parede celular da cortiça. Por último, destaca-se ainda a banda a aproximadamente 3385 cm^{-1} , correspondente à ligação O–H dos constituintes da cortiça, nomeadamente dos polissacarídeos e da suberina (12).

As bandas características dos vários componentes da cortiça, detetadas no espectro da Figura 7.10, estão de acordo com os dados presentes na literatura.

Na Figura 7.11 encontra-se a comparação dos espectros de FTIR-ATR do produto de

revestimento utilizado anteriormente na lavação 1 (L1) e o atualmente usado na lavação 2 (L2).

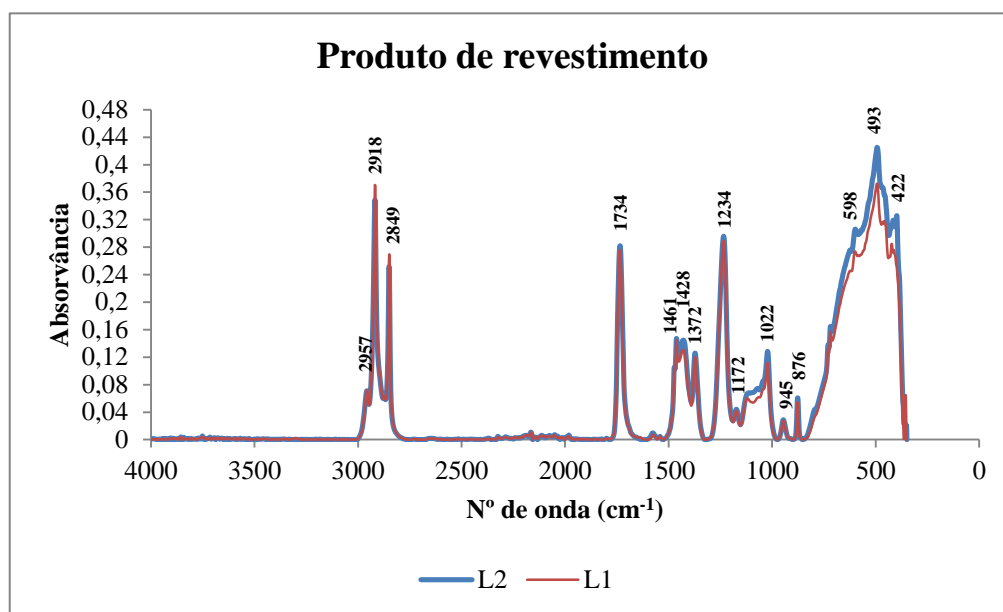


Figura 7.11 - Comparação dos espectros FTIR-ATR do produto de revestimento usado na lavação 1 (L1) e do utilizado na lavação 2 (L2).

Através da análise do espectro apresentado na **Figura 7.11** observamos que este possui duas bandas na região dos 2918 e 2849 cm^{-1} características da ligação C-H que confirma a presença de parafina na composição do produto (71). Também se destaca uma banda intensa a 1734 cm^{-1} característica da ligação C=O e uma banda a 1460 cm^{-1} associada à ligação C-O, ambas típicas de ésteres; as bandas a 1234 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} referem-se também às ligações dos ésteres vinílicos e acrílicos (76). Esta análise pode indicar a presença de parafina e de um copolímero vinil-acrílico na composição do revestimento, o que confirma a informação disponibilizada pelos fornecedores do produto. Sabe-se que os copolímeros vinil-acrílicos possuem boa capacidade de adesão, coesão e flexão, que constituem características importantes na formação do filme de revestimento (68).

Relativamente às cargas constituintes do produto poderá haver a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), uma vez que se observa uma banda a 1428 cm^{-1} corresponde à ligação C=O do carbonato, e o pico 876 cm^{-1} corresponde às ligações simples C-O (76).

Pode constatar-se, a partir da **Figura 7.11**, que não existe uma diferença evidente entre o produto de revestimento usado nas diferentes lavações. De acordo com os fornecedores dos produtos, estas diferenças podem estar associadas às percentagens dos componentes,

ou às suas concentrações, na mistura do produto de revestimento.

Na Figura 7.12 encontram-se os espectros FTIR-ATR do óleo de silicone (a) e da emulsão de parafina (b) utilizados no tratamento de superfície em ambas as amostras, L1 e L2.

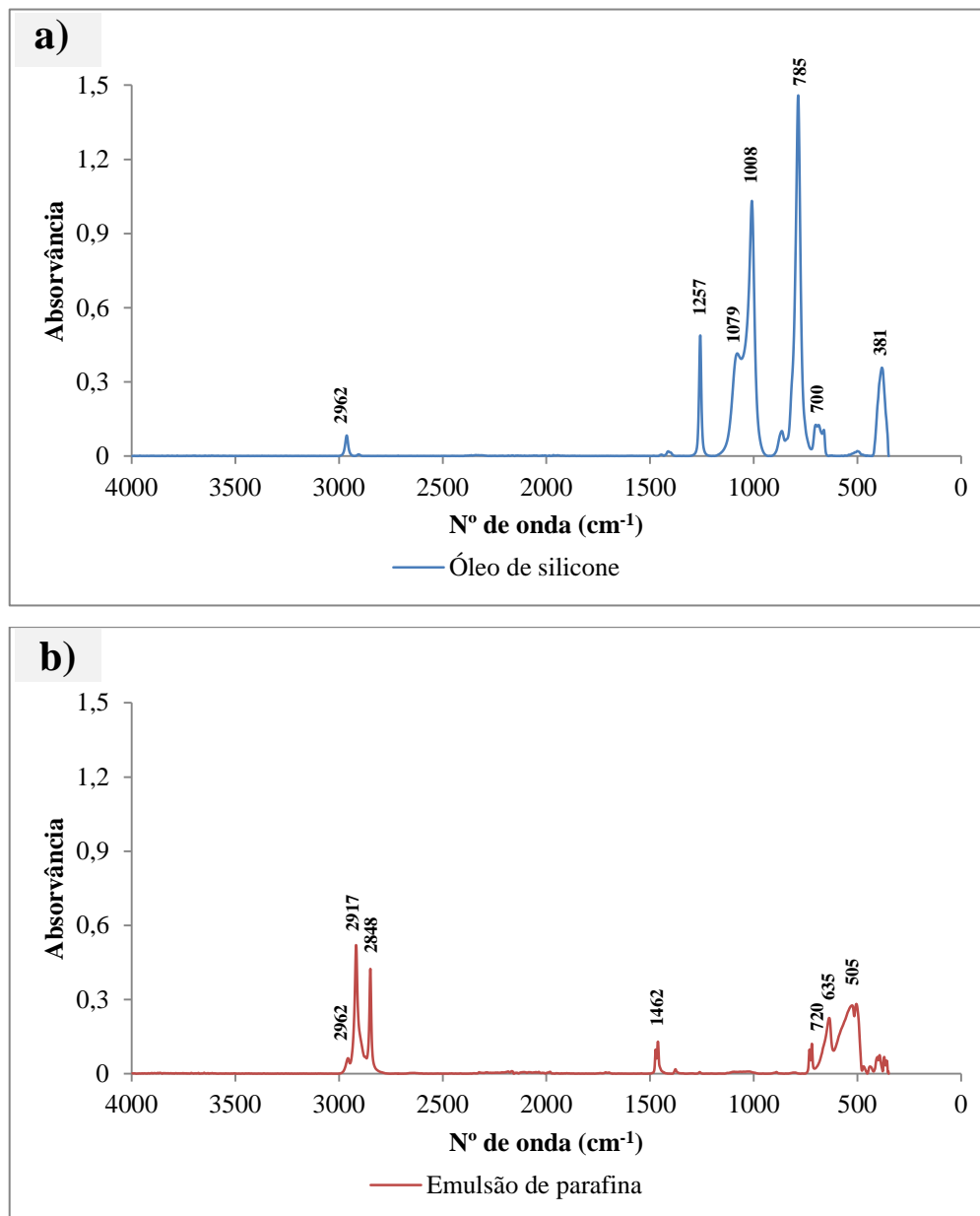


Figura 7.12 - a) Espectro FTIR-ATR do óleo de silicone usado no tratamento de superfície das amostras L1 e L2; b) Espectro FTIR-ATR da emulsão de parafina usado no tratamento de superfície das amostras L1 e L2.

As bandas a 1257, 1079, 1008 e 785 cm^{-1} são características das ligações Si-O. As bandas a 2962, 2917 e 2848 cm^{-1} são menos específicas e características das ligações C-H, no entanto, a sua intensidade é muito diferente nos dois compostos. A banda a 2962 cm^{-1}

corresponde ao grupo metilo (CH_3) e é mais intensa no silicone do que na parafina. As bandas 2917 e 2848 cm^{-1} correspondem aos grupos CH_2 , que são dominantes na parafina e também são observadas nos constituintes da cortiça. Logo, poderá haver alguma sobreposição entre os CH_2 das parafinas e da cortiça (77,78).

De forma a facilitar a interpretação dos resultados, decidiu-se que os espectros FTIR-ATR da fase I da lavagem não seriam utilizados, uma vez que são muito semelhantes aos da fase II da lavagem.

Pode observar-se nas figuras seguintes a sobreposição dos espectros FTIR-ATR das diferentes amostras, L1 e L2.

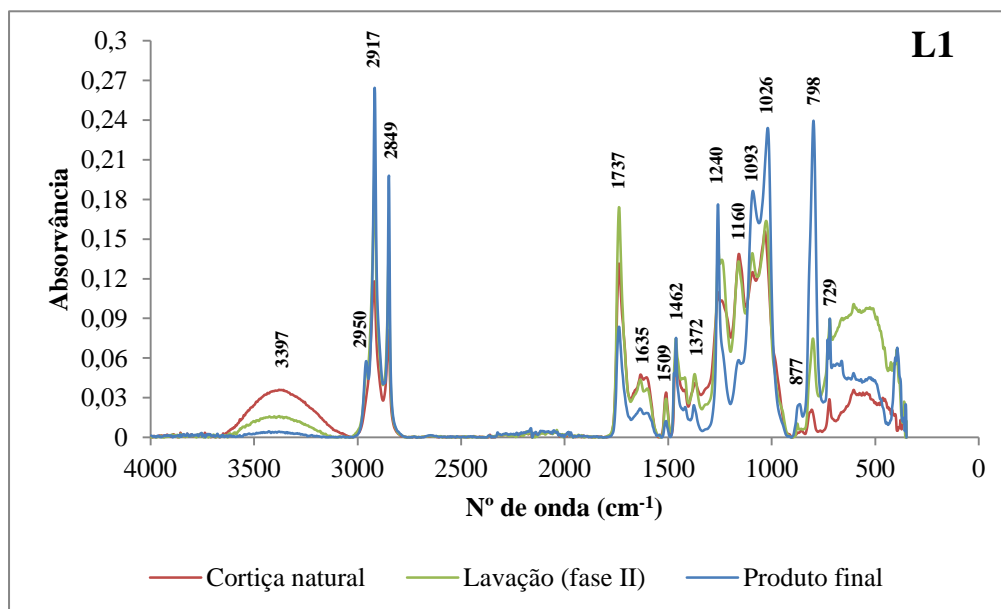


Figura 7.13 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas de cortiça natural (L1.1), da fase II (L1.2_{II}) da lavagem como produto final (L1.3), pertencentes à amostra L1.

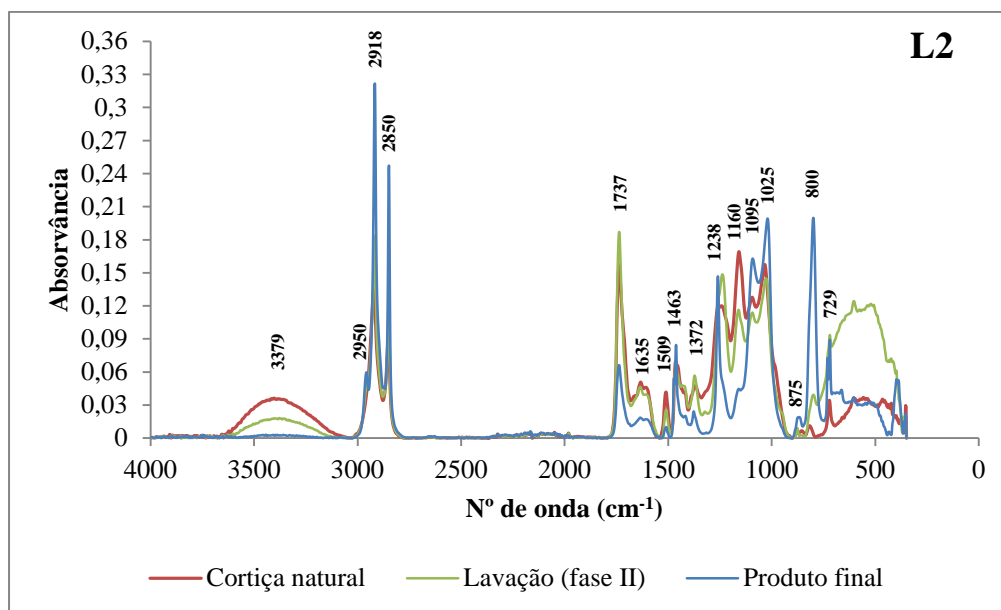


Figura 7.14 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas de cortiça natural (L2.1), da fase II (L2.2_{II}) da lavação como produto final (L2.3), pertencentes à amostra L2.

Fazendo a análise das [Figura 7.13](#) e [Figura 7.14](#) é possível verificar que nos espectros FTIR-ATR correspondes ao produto final (rolhas tratadas), se observa uma banda a aproximadamente 2950 cm^{-1} , que não existe na amostra de cortiça natural ([Figura 7.10](#)), nem nas amostras de rolhas lavadas (fase II). É possível constatar que esta banda é característica de vibrações simétricas do grupo metilo do silicone (71), o que significa que está realmente associado a um constituinte do tratamento de superfície.

As bandas a aproximadamente 2918 e 2850 cm^{-1} aparecem em todas as amostras e estão associados às vibrações antissimétricas e simétricas das ligações dos grupos CH_2 e CH_3 . O aumento de intensidade observado nas amostras do produto final em relação às respetivas amostras lavadas pode ser explicado pelo facto da parafina conter grupos metilo que se poderão sobrepor às bandas de absorção dos grupos metilo da cortiça (71). As bandas referidas coincidem com as observadas anteriormente com no espectro FTIR-ATR ([Figura 7.12 b](#)) da emulsão de parafina usada no tratamento de superfície.

Verifica-se também que a banda que se encontra a aproximadamente 1737 cm^{-1} está presente em todos os espectros, o que pode significar que está associado a um tipo de ligação derivado da cortiça e não do tratamento de superfície. Sabe-se que esta banda se deve, à ligação $\text{C}=\text{O}$ dos grupos éster da suberina (79), esta banda pode estar também sobreposta à banda que se encontra a 1734 cm^{-1} ([Figura 7.11](#)) característica dos grupos carbonilo pre-

sentes no produto de revestimento. Ao comparar os espectros FTIR-ATR observa-se uma diminuição na intensidade desta banda nas amostras do produto final, o que pode ser explicado pelo facto da superfície se encontrar revestida com parafina e silicone.

A banda a aproximadamente 1460 cm^{-1} é visível em todos os espectros. A esta banda está associada a vibração das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 da suberina (79), é notório um ligeiro aumento de intensidade deste pico para as amostras do produto final, o que pode ser justificado pela presença dos grupos CH_2 da parafina (71).

A banda a aproximadamente 1370 cm^{-1} tem uma intensidade ligeiramente maior nas amostras de rolhas lavadas, e corresponde à vibração simétrica das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 , característicos da celulose e lenhina da cortiça (80). As bandas a aproximadamente 1160 e 1095 cm^{-1} são igualmente detetadas em todas as amostras, indicando a vibração assimétrica de ligações C-O dos grupos éteres presentes na cortiça, mais concretamente, na suberina, lenhina e polissacarídeos (79).

Ao observarmos a [Figura 7.13](#) e a [Figura 7.14](#) nota-se uma diminuição gradual de intensidade na banda 3397 cm^{-1} correspondente à ligação O-H dos constituintes da cortiça (suberina e polissacarídeos) desde o espectro da cortiça natural até ao do produto final, o que comprova por um lado a remoção de alguns dos compostos polares da parede celular durante as lavações, e por outro lado o revestimento da superfície.

Por fim, a intensidade das bandas que se encontram a aproximadamente 1238 , 1025 e 800 cm^{-1} nas amostras do produto final deve-se à absorção do silicone a estes números de onda. Mais especificamente, a primeira banda ao grupo CH_3 , a segunda devido às ligações Si-O e a última às ligações Si-C (71). Para além disso, a banda a 1025 cm^{-1} pode estar também associada às ligações C-O dos grupos C-OH presentes na cortiça (77); por esse motivo, são também detetadas nas amostras de rolhas lavadas, mas com menor intensidade.

Através da análise dos resultados apresentados é possível comparar as características da superfície das rolhas nas diversas etapas do processo, para as diferentes amostras L1 e L2, separadamente.

Deste modo, para tentar comparar as amostras L1 e L2 depois da etapa da lavagem (fase II) e como produto final, encontra-se na [Figura 7.15](#) e [Figura 7.16](#) a comparação dos espectros FTIR-ATR entre as amostra L1.2_{II} vs L2.2_{II} e L1.3 vs L2.3, respetivamente.

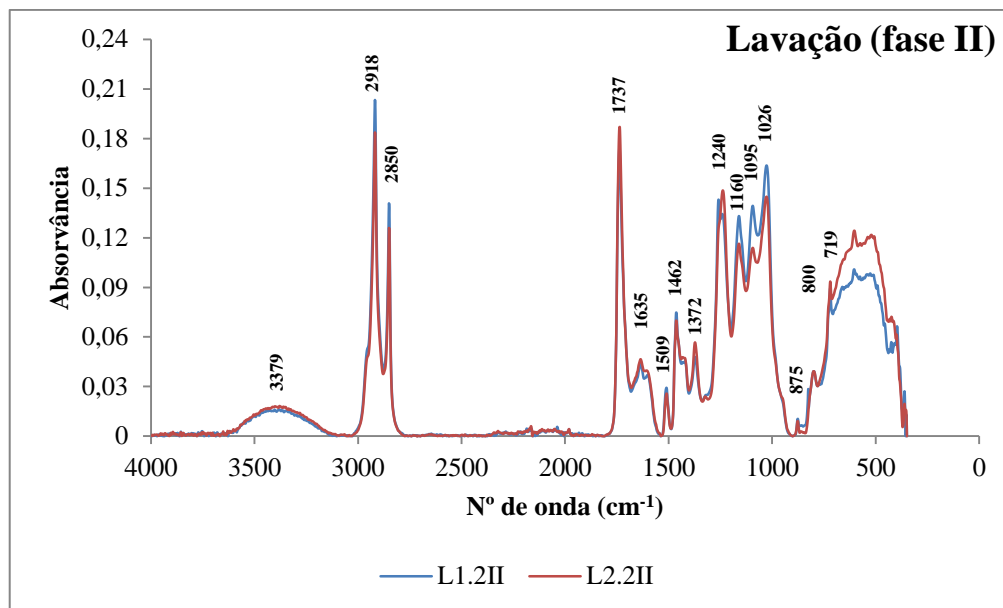


Figura 7.15 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas lavadas (fase II) provenientes das amostras L1.2_{II} e L2.2_{II}.

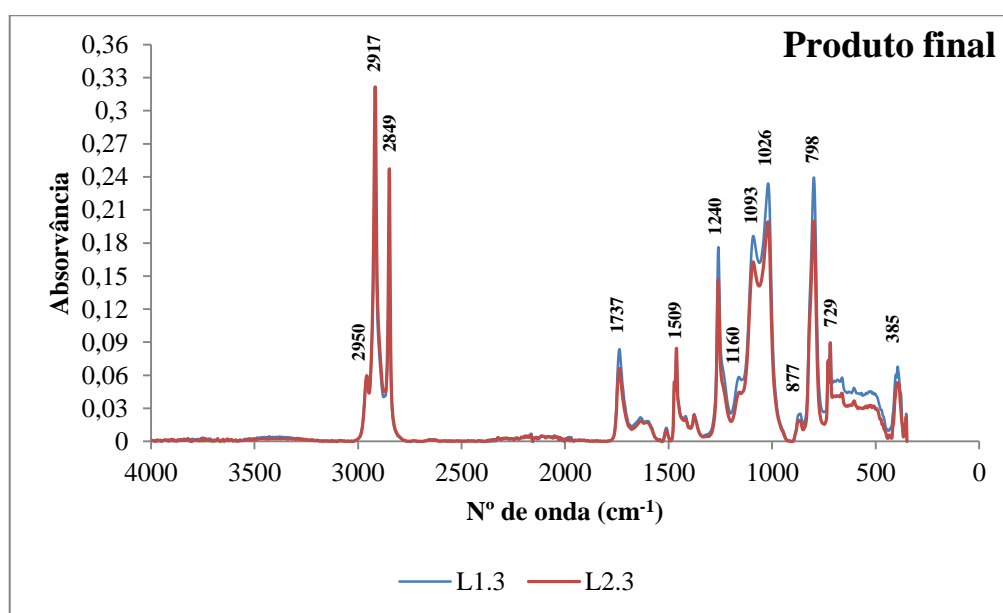


Figura 7.16 - Comparação dos espectros FTIR-ATR entre rolhas após tratamento de superfície (produto final) provenientes das amostras L1.3 e L2.3.

Através da análise da [Figura 7.15](#) e [Figura 7.16](#) não se verificam diferenças significativas entre os espectros FTIR-ATR das amostras L1 e L2, que permitam tirar conclusões sobre as diferenças entre elas.

Pode concluir-se também que após a lavagem e o tratamento de superfície, nos espectros

FTIR-ATR, as bandas características da cortiça se mantêm, mesmo que com menor intensidade, o que significa que a estrutura da cortiça é preservada, em ambas as amostras.

7.2.3 Análise por Espectroscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Para a análise de SEM foram utilizadas as mesmas amostras analisadas por FTIR-ATR (Tabela 6.3).

A observação das imagens de SEM tem como objetivo visualizar as diferenças provocadas pelas alterações sofridas ao longo do processo sobre a superfície das rolhas de cortiça. Deste modo, primeiramente analisaram-se rolhas de cortiça natural de ambas as amostras, L1.1 e L2.1, cujas imagens de SEM (Figura 7.17) confirmam a estrutura celular típica da cortiça apresentada anteriormente na Figura 1.5 a).

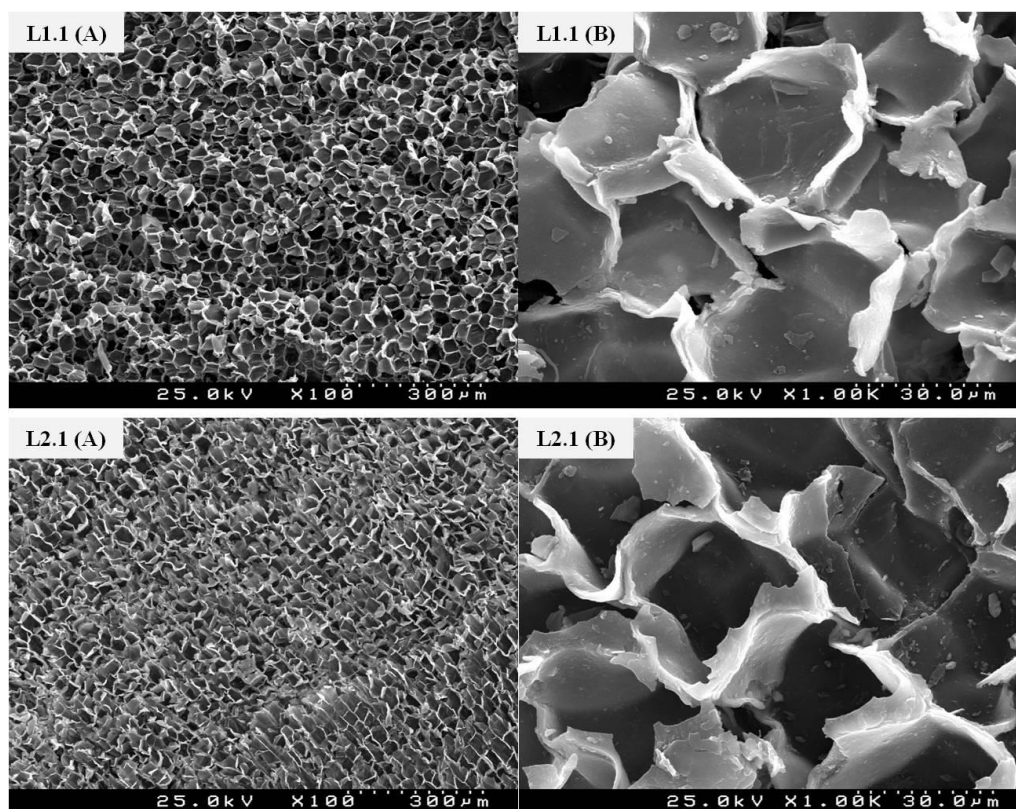


Figura 7.17 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça natural L1.1 e L2.1. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.

De seguida, procedeu-se a uma análise sequencial, de cada amostra separadamente, desde a cortiça natural até ao produto final (após tratamento de superfície).

Percebeu-se que, através da análise das imagens de SEM das amostras L1 e L2, pre-

sentes na [Figura 7.17](#), [Figura 7.18](#) e [Figura 7.19](#), não é possível verificar diferenças evidentes entre as várias etapas do processo. Mas, é possível identificar as amostras que foram submetidas ao tratamento de superfície (quando comparadas com as imagens de SEM das outras etapas do processo) uma vez que nestas é evidente algum grau de cobrimento superficial das células (L1.3 e L2.3).

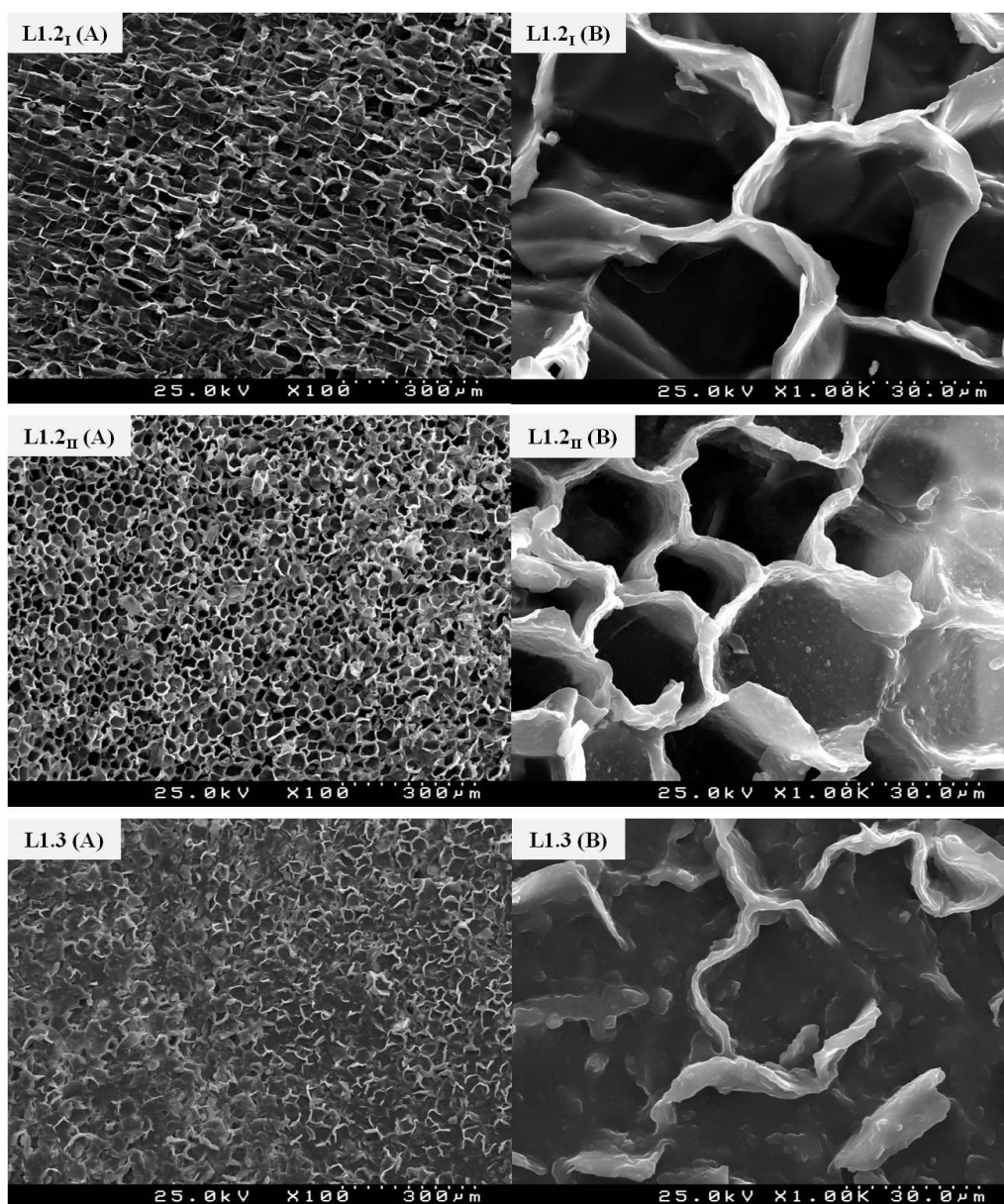


Figura 7.18 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça da fase I (L2.2_I) e da fase II da lavagem (L2.2_{II}) e do produto final (L2.3), amostra L1. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.

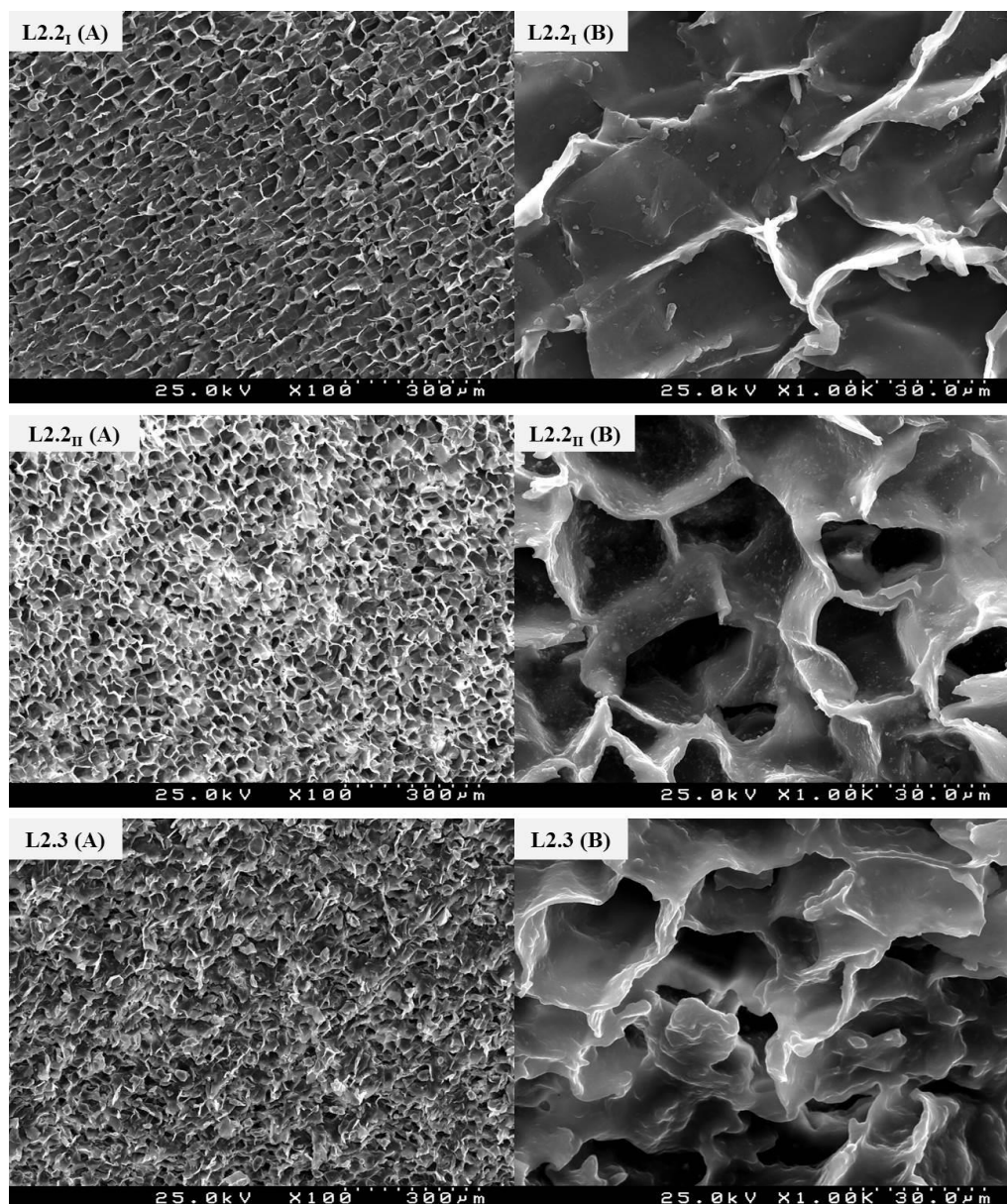


Figura 7.19 - Imagens de SEM da superfície de rolhas de cortiça da fase I (L2.2_I) e da fase II da lavagem (L2.2_{II}) e do produto final (L2.3), amostra L2. (A) – ampliação x100; (B) – ampliação x1000.

Por outro lado, fazendo uma análise geral das imagens de SEM, é possível verificar que a superfície da cortiça se mantém uniforme ao longo das diferentes etapas do processo, isto é, as paredes celulares ainda se encontram visíveis, sem deformações, sem quebra significativa dos alvéolos e sem rutura das células, o que significa que a estrutura celular da cortiça não é afetada; verifica-se também que apenas as células da superfície ficam preenchidas com o tratamento.

Uma das explicações para os resultados obtidos está relacionada com a forma como

este método de análise foi aplicado, uma vez que foi escolhida uma única rolha por amostra e analisado um único ponto, o que contribui para o aumento da variabilidade e incoerência dos resultados, uma vez que o ponto escolhido poderia ser uma zona onde, por exemplo, o tratamento de superfície estivesse mal distribuído. Teria sido mais coerente recolher-se um número maior de amostras e possivelmente analisar diferentes pontos por rolha, o que poderia também possibilitar uma análise da distribuição do tratamento pela superfície. Deste modo podia realizar-se posteriormente uma análise comparativa entre as amostras L1 e L2.

Pode concluir-se então que este método de análise da forma como foi aplicado se revela inconclusivo, tanto na análise sequencial entre as diferentes etapas do processo de cada amostra, como na comparação entre as amostras L1 e L2.

7.3 Resumo dos resultados

Na Tabela 7.6 encontra-se um resumo dos resultados obtidos, quer nos métodos de controlo internos aplicados na Amorim & Irmãos, quer nos métodos de controlo complementar utilizados. Esta é uma prática comum realizada na empresa de comparação de resultados obtidos para tomada de decisões.

Utiliza-se um intervalo de qualificação entre 1 e 5, onde se avalia a performance do produto em questão em cada teste de controlo, verificando se existe uma melhoria, se houve um retrocesso ou se este se encontra fora ou dentro dos limites requeridos. O valor de referência corresponde ao número 3, o que significa que a amostra com este valor cumpre com as especificações definidas. Neste caso específico sempre que se encontra o símbolo “-” significa que não é possível relacionar L1 e L2, ou que os resultados são inconclusivos.

Tabela 7.6 - Resumo e qualificação dos resultados obtidos em cada ensaio realizado, para as amostras L1 e L2.

		L1	L2
Ensaio		Qualificação	
Métodos de controlo interno A&I	Físico-mecânicos		
	Humidade	3	3
	Progressão capilar	5	5
	Absorção	3	4
	Forças de Extração		
	<i>Ambiente</i>	3	3
	<i>Quente</i>	2	2
	<i>Frio</i>	3	3
	Químicos		
	Teor de peróxidos	5	5
	Migração de cor	4	4
	Análise sensorial	3	3
	Análise Visual		
	<i>Após lavagem</i>	4	5
	<i>Após marcação</i>	2	4
	<i>Após tratamento</i>	3	4
Métodos de controlo complementar	Análise da brancura	3	4
	FTIR-ATR	-	-
	SEM	-	-

Depois de uma análise do resumo e qualificação dos resultados de todos os ensaios realizados ao longo deste trabalho, é possível concluir que a amostra L2 é, quando comparada com a amostra L1, a que obteve melhores resultados.

Associada a esta avaliação está o facto de que L2 só obteve um resultado abaixo da especificação, enquanto a amostra L1 obteve dois; L2 obteve melhores resultados do que L1 em cinco dos ensaios.

8. CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho consistiram na caracterização das diferentes amostras selecionadas, L1 e L2, ao longo de todo o processo recorrendo a métodos de controlo adequados, para a análise do impacto da lavagem na qualidade das rolhas naturais antes e depois das melhorias implementadas ao processo.

Pode concluir-se que o impacto das alterações no processo foi positivo uma vez que trouxe melhorias na lavagem proposta (L2), que se traduziram nos resultados obtidos nos diferentes métodos de análise, ou seja:

- Segundo os parâmetros internos de controlo de qualidade realizados na Amorim & Irmãos, S.A., apesar de alguns dos resultados não permitirem tirar conclusões relativamente às diferenças entre as amostras L1 e L2, de uma forma geral são um indicativo de que houve uma melhoria da performance das rolhas pertencentes à amostra L2.

- A análise da brancura permitiu verificar melhorias significativas no aspeto visual, ligeiro aumento da brancura e uniformização da tonalidade da superfície das rolhas.

- As análises espectroscópicas não permitiram tirar conclusões sobre a comparação entre as amostras L1 e L2. Isto é, com a análise dos espectros de FTIR-ATR foi possível comparar as características da superfície das rolhas nas diferentes etapas do processo de cada amostra, comprovando-se, como esperado, que houve remoção de alguns dos compostos polares da parede celular durante o processo de lavagem, e que ocorreu revestimento da superfície pelos produtos de tratamento utilizados.

- A análise de SEM, decorrente da metodologia utilizada, revelou-se inconclusiva. No entanto, tanto nos resultados de FTIR-ATR como nos de SEM foi possível verificar que a estrutura da cortiça se preserva, isto é, não é afetada negativamente com a lavagem e o tratamento de superfície.

Como propostas de trabalho futuro existe a necessidade de confirmação dos resultados com a realização contínua de ensaios, acompanhamento do processo e um maior investimento no controlo das condições ambientais ao longo dos diferentes períodos do ano (controlo de fatores que influenciam a performance do produto: humidade e temperatura).

Sugere-se também o estudo da afinidade e relação dos produtos do revestimento, bem como a sua aplicação, com o tipo de tratamento de superfície utilizado.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Corticeira Amorim. 2014. Available from: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/> (Consultado em Fevereiro de 2015)
2. Amorim & Irmãos S.A. Manual da Organização. Santa Maria da Feira; 2012.
3. Amorim e Irmãos SA. Manual de Acolhimento. Santa Maria da Feira; 2014.
4. Pereira H. Cork: Biology, Production and Uses. Lisboa: Elsevier Science; 2007.
5. Silva SP, Sabino M a., Fernandes EM, Correlo VM, Boesel LF, Reis RL. Cork: properties, capabilities and applications. Int Mater Rev. 2005;50(6):345–65.
6. APCOR. Cork sector in numbers. Cork Information Bureau. 2010.
7. Graça J. Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. Departamento de Engenharia Florestal; Instituto Superior de Agronomia. Lisboa. 2002.
8. APCOR. Processo - Do montado à garrafa. 2014. Available from: <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm> (Consultado em Junho de 2015)
9. Gil L. Cortiça, Produção, Tecnologia e Aplicação, INETI. Lisboa; 1998.
10. Luís Gil. A cortiça como material de construção - Manual Técnico. APCOR; 2007.
11. Silva MECM. A cortiça - suas características e propriedades. Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais. UTAD; 2010.
12. Fortes MA, Rosa ME, Pereira H. A cortiça. IST Press, Lisboa; 2004. Capítulos 4, 5 e 8.
13. Gibson LJ. Biomechanics of cellular solids. J Biomech. 2005;38(3):377–99.

14. Pereira H, Rosa ME, Fortes MA. The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. IAWA Bull. 1987;8(3):213–8.
15. Hooke R. Micrographia. The Royal Society. Londres; 1665. 112-121 p.
16. Santos SCPGR. Separação preparativa e caracterização espectroscópica dos principais monómeros da suberina da cortiça. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa; 2013. Tese de Doutoramento.
17. Chevreul M. Mémoire sur le moyen d’analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier. Ann Chim. 1815;(96):141–89.
18. Bernards MA, Lewis NG. The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: a changing paradigm. Phytochemistry. 1998;47(6):915–33.
19. Conde E, Garcia-Vallejo MC, Cadahia E. Variability of suberin composition of reproduction cork from *Quercus suber* throughout industrial processing. Holzforschung. 1999;53(1):56–62.
20. Cordeiro N, Belgacem M, Silvestre A, Pascoal Neto C, Gandini A. Cork suberin as a new source of chemicals.: 1. Isolation and chemical characterization of its composition. Int J Biol Macromol. 1998;22:71–80.
21. Graça J, Pereira H. Cork suberin: a glyceryl based polyester. Holzforschung. 1997;51(3):225–34.
22. Lopes MH, Gil AM, Silvestre AJD, Neto CP. Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber* L . Cork. J Agric Food Chemistry. 2000;383–91.
23. Pereira H. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. Wood Sci Technol. 1988;22(3):211–8.
24. Pinto PCRO, Sousa AF, Silvestre AJD, Neto CP, Gandini A, Eckerman C, et al. *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study. Ind Crops Prod. 2009;29:126–32.

25. Chevreul M. De l'action de l'acide nitrique sur le liège. Ann Chim. 1807;(92):323–33.
26. Zetzsche F and RG. Studies on the cork I. Hel Chim Acta. 1927;(10):346–74.
27. Serra O, Chatterjee S, Huang W, Stark RE. Mini-review: What nuclear magnetic resonance can tell us about protective tissues. Plant Sci. 2012;195:120–4.
28. Schreiber L. Transport barriers made of cutin, suberin and associated waxes. Trends Plant Sci. Elsevier; 2010;15(10):546–53.
29. Silvestre AJD, Neto CP, Gandini A. Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications. In: Belgacem M, Gandini A, editors. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. 2008.
30. Coquet C, Ferré E, Peyronel D, Dal Farra C, Farnet AM. Identification of new molecules extracted from *Quercus suber* L. cork. C R Biol. 2008;331(11):853–8.
31. Sousa, A.F., Gandini, A. et al. Novel Suberin-Based Biopolyesters: from Synthesis to Properties. J Polym Sci Part A-Polymer Chem. 2011;49:2281–91.
32. Ferreira R, Garcia H, Sousa AF, Petkovic M, Lamosa P, Freire CSR, et al. Suberin isolation from cork using ionic liquids: characterisation of ensuing products. New J Chem. 2012;36:2014–24.
33. Ferreira R, Garcia H, Sousa AF, Freire CSR, Silvestre AJD, Rebelo LPN, et al. Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: A new source of macromonomers. Ind Crops Prod. 2013;44:520–7.
34. Rocha SM, Goodfellow BJ, Delgadillo I, Neto CP, Gil AM. Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. Int J Biol Macromol. 2001;28:107–19.
35. Bernards M. Demystifying suberin. Can J Bot. 2002;80(3):227–40.
36. Gandini A, Pascoal Neto C, Silvestre AJD. Suberin: A promising renewable

- resource for novel macromolecular materials. *Prog Polym Sci.* 2006;31(10):878–92.
37. Graça J, Santos S. Suberin: a biopolyester of plants' skin. *Macromol Biosci.* 2007;7(2):128–35.
 38. Graça J, Santos S, Cabral V. Cork Suberin Molecular Structure: Stereochemistry of the C18 Epoxy and vic-Diol ω -Hydroxyacids and α,ω -Diacids Analyzed by NMR. *J Agric Food Chemistry.* 2013;61:7038–47.
 39. Pereira H. Methanolysis of Bark Suberins: Analysis of Glycerol and Acid Monomers. *Phytochem Anal.* 2000;11:45–51.
 40. Graça J, Santos S. Glycerol-derived ester oligomers from cork suberin. *Chem Phys Lipids.* 2006;144(1):96–107.
 41. Garcia HMCF. Development of suberin films driven by an ionic liquid-based depolymerisation process. Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa; 2013. Tese de Doutoramento.
 42. Graça J. Hydroxycinnamates in suberin formation. *Phytochem Rev.* 2010;9:85–91.
 43. Marques AV, Pereira H. Lignin monomeric composition of corks from the barks of *Betula pendula*, *Quercus suber* and *Quercus cerris* determined by Py-GC-MS/FID. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2013;100:88–94.
 44. Jørgensen H, Kristensen JB, Felby C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioprod Biorefining.* 2007;1(2):119–34.
 45. Nelson DL, Cox MM. *Lehninger Principles of Biochemistry.* 5th ed. New York: W. H. Freeman; 2008.
 46. Zhao Y, Lu W-J, Wang H-T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Chem Eng J.* 2009;150(2-3):411–7.

47. Sousa A, Paula P, Silvestre A, Pascoal Neto C. Triterpenic and Other Lipophilic Components from Industrial Cork Byproducts. *J Agric Food Chem.* 2006;54:6888–93.
48. Castola V, Bighelli A, Rezzi S, Melloni G, Gladiali S, Desjobert JM, et al. Composition and chemical variability of the triterpene fraction of dichloromethane extracts of cork (*Quercus suber* L.). *Ind Crops Prod.* 2002;15:15–22.
49. Santos S, Villaverde J, Sousa AF, Coelho JFJ, Neto CP, Silvestre AJD. Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products. *Ind Crops Prod.* 2013;47:262–9.
50. Fernandes A, Sousa A, Mateus N, Cabral M, de Freitas V. Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. by HPLC-DAD/ESI-MS. *Food Chem.* 2011;125:1398–405.
51. Santos SO, Pinto PCRO, Silvestre AJD, Neto CP. Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Ind Crops Prod.* 2010;31(3):521–6.
52. Gil L, Moiteiro C. Cork. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Lisboa: Wiley Online Library; 2003.
53. Rosa ME, Fortes MA. Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *J Mater Sci.* 1988;23(3):879–85.
54. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas; Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural. O sobreiro e a cortiça - Um património universal uma herança a preservar. Lisboa; 2000.
55. APCOR. Rolhas de cortiça - Outras aplicações. Available from: <http://www.apcor.pt/artigo/outra-aplicacao-cortica.htm> (Consultado em Janeiro de 2015)
56. APCOR. Cork-Wine Cork Stoppers Technical Kit. ASECOR; 2005.

57. INPI. A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça. 2005. 116 p.
58. APCOR. Cork - The industry book. 2006.
59. Pereira H. The thermochemical degradation of cork. *Wood Sci Technol*. Springer; 1992;26(4):259–69.
60. Rosa ME, Pereira H, Fortes MA. Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood Fiber Sci*. 1990;22(2):149–64.
61. Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). European Cork Federation. 2011.
62. Sarkar S. Message in a bottle : process innovations in the cork stopper fightback. CEFAGE-UE, Dep Gestão, Univ Évora. 2012;0–14.
63. Oliveira MF, Mendes A, Pontes S. Process for applying polymeric coating on cork stoppers. Portugal; WO 2012102631 A2, 2012.
64. Fuller JP, Orr D, Watkins S. Coated cork stopper. European Patent; 0865388 A1, 1998.
65. Süß HU, Nimmerfroh NF, Ag D. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching. 1996;28:1–15.
66. Dence, Carlton W. DWR. Pulp bleaching: principles and practice. Atlanta, Georgia: Tappi Press; 1996.
67. Britt KW. Handbook of pulp and paper technology. Reinhold Publishing Corp.; 1964. 159-177 p.
68. Akay M. Introduction to Polymer Science and Technology. Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS; 2012.
69. Nogueira JL. Noções básicas de Tintas e Vernizes. ARCP - Associação Rede

Competência em Polímeros. 2006.

70. Bentley J, Turner GPA. Introduction to Paint Chemistry and principles of paint technology. 4th ed. Taylor & Francis; 1997.
71. González-Gaitano G, Ferrer MAC. Definition of QC Parameters for the Practical Use of FTIR-ATR Spectroscopy in the Analysis of Surface Treatment of Cork Stoppers. J Wood Chem Technol. 2013;33:217–33.
72. Guia Internacional para a Compra de Rolhas de Cortiça para Vinhos Tranquilos. 1st ed. Natural Cork User Group; 2007.
73. Gervais J-P, Labadie D and RJ-M. Le bouchon: choix et contrôle. Vigne et Vin Publications Internationales; 2002.
74. Riboulet JM, Alegoët C, Ribéreau-Gayon J. Practical Aspects of Wine Corkage. Bourgogne-Publications; 1994.
75. ISO 3688: Pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness). 1977.
76. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle D. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition. Wiley Global Education; 2005.
77. Gonzalez-Adrados JR, Garcia-Vallejo MC, Caceres-Esteban MJ, Garcia De Ceca JL, Gonzalez-Hernandez F, Calvo-Haro R. Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance. Wood Sci Technol. 2012;46:349–60.
78. Ortega-Fernández C, González-Adrados JR, García-Vallejo MC, Calvo-Haro R, Cáceres-Esteban MJ. Characterization of surface treatments of cork stoppers by FTIR-ATR. J Agric Food Chem. 2006;54:4932–6.
79. Mattinen ML, Filpponen I, Järvinen R, Li B, Kallio H, Lektinen P, et al. Structure of the polyphenolic component of suberin isolated from potato (*Solanum tuberosum* var. Nikola). J Agric Food Chem. 2009;57(20):9747–53.

80. Loureiro PEG, Fernandes AJS, Carvalho MGVS, Evtuguin D V. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. Carbohydr Res. 2010;345(10):1442–51.